SYNTHESE VON ÄTHER-ESTERN UND VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN DER BEZIEHUNGEN ZWISCHEN EINIGEN PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN UND DER KONSTITUTION DER ÄTHER-ESTER SOWIE EINIGER WEITERER HOMOLOGER REIHEN

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Jürgen Sickfeld

aus Berlin

1965

SYNTHESE VON ÄTHER-ESTERN UND VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN DER BEZIEHUNGEN ZWISCHEN EINIGEN PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN UND DER KONSTITUTION DER ÄTHER-ESTER SOWIE EINIGER WEITERER HOMOLOGER REIHEN

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Jürgen Sickfeld

aus Berlin

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

1. Referent: Prof. Dr. R. Riemschneider
2. Referent: Prof. Dr. G. Manecke

Tag der mündlichen Prüfung: 26. November 1964
Tag der Promotion:

27. Feb. 1965

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. R. R i e m s c h n e i d e r

an der Freien Universität Berlin angefertigt.

Meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. R. R i e m s c h n e i d e r

möchte ich an dieser Stelle für die Stellung des Themas und für sein ständiges großes Interesse an dieser Arbeit, für die jederzeitige Förderung durch viele Ratschläge und Diskussionen sowie für die Bereitstellung der notwendigen Mittel meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546513_0027

SYNTHESE VON ÄTHER-ESTERN UND VERGLEICHENDE UNTERSUCHUNGEN DER BEZIEHUNGEN ZWISCHEN EINIGEN PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN UND DER KONSTITUTION DER ÄTHER-ESTER SOWIE EINIGER WEITERER HOMOLOGER REIHEN

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Physikalische Eigenschaften in Abhängigkeit von der Konstitution	5
2.1.	Die Dichte in Abhängigkeit von der Kettenlänge und der Konstitution	5
2.1.1.	Versuchsergebnisse an homologen Reihen von n-Propylglykol- und n-Hexylglykolfettsäureestern sowie n-Hexylglykol-n-alkyläthern	5
2.1.2.	Untersuchung der Beziehungen zwischen der Dichte und der Kettenlänge bei Paraffinen, Äthern, Ketonen, Fettsäureestern und Dicarbonsäurediestern an Hand von Literaturwerten	7
2.1.3.	Theoretische Deutung der Ergebnisse	16
2.1.4.	Das Dichte-Temperatur-Verhalten in Abhängigkeit von der Kettenlänge und der Konstitution	27
2.1.5.	Weitere Struktureinflüsse auf das Dichte-Temperatur-Verhalten von Äther-Estern	33
2.1.5.1.	Unverzweigte Äther-Ester	33
2.1.5.2.	Äther-Ester mit cycloaliphatischen und aromatischen Substituenten	37
2.2.	Die Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Kettenlänge und der Konstitution	39
2.2.1.	Allgemeine Uberlegungen	39
2.2.2.	Versuchsergebnisse an homologen Reihen von n-Propylglykol- und n-Hexylglykolfettsäureestern sowie einigen anderen Äther-Estern	41
2.2.3.	Untersuchung der Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Kettenlänge bei Paraffinen, Äthern, Fettsäuremethylestern und Dicarbonsäuredimethylestern an Hand von Literaturwerten	43

Seite

2.3. Die Viskosität in Abhängigkeit von der Kettenlänge und der Konstitution 52

2.3.1. Allgemeine Überlegungen 52

2.3.2. Ergebnisse der Viskositätsmessungen an Äther-Estern und Auswertung durch Vergleich mit Literaturwerten von Paraffinen, Fettsäureestern und Diäthern 56

2.3.2.1. Unverzweigte Verbindungen 56

2.3.2.2. Äther-Ester mit cycloaliphatischen und aromatischen Substituenten 66

2.3.3. Zusammenhänge zwischen der Viskosität und der Dichte 72

2.3.4. Zusammenhänge zwischen der Viskosität und der Kettenlänge in homologen Reihen von Paraffinen, Fettsäureestern und n-Alkylglykolfettsäureestern in Abhängigkeit von der Temperatur 75

3. Zusammenfassung der Ergebnisse 81

4. Experimenteller Teil 86

4.1. Versuchsbeschreibungen 86

4.2. Messungen und Auswertung 94

4.2.1. Dichte 94

4.2.2. Oberflächenspannung 94

4.2.3. Viskosität 97

4.3. Analysen 98

4.4. Infrarotspektren 98

5. Literaturübersicht 101

6. Anhang 104

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit bildeten Untersuchungen über das Viskositäts-Temperatur-Verhalten (ν-T-Verhalten) von Glykoldialkyläthern im Vergleich mit dem ν-T-Verhalten von strukturanalogen Kohlenwasserstoffen [1)2)3)]. In diesen Arbeiten wurde festgestellt, daß die "Steilheiten" n der ν-T-Kurven [4)], welche nach Gleichung (28) (vgl. S. 52) mit der absoluten ν-T-Abhängigkeit der Viskosität in Zusammenhang stehen und nach Umrechnung Aussagen über das ν-T-Verhalten gestatten, bei den Glykoldiäthern größer sind als bei den entsprechenden strukturanalogen Kohlenwasserstoffen gleicher Kettenlänge. Diese Erscheinung wird auf der Basis einer Arbeitshypothese, nach der die Wechselwirkungskräfte zwischen den Flussigkeitsmolekülen als viskositätsbestimmend angesehen werden, auf den Dipolcharakter der Äthergruppen zurückgeführt.

Es ergab sich nun die Frage, ob sich der Ersatz einer Äthergruppe der Glykoldiäther durch eine Estergruppe auf das ν-T-Verhalten der so erhaltenen Äther-Ester etwa in Richtung einer weiteren Erhöhung von n gegenüber der "Steilheit" der Glykoldiäther auswirkt, da die Estergruppe eine größere Polarität als die Äthergruppe besitzt. Zur Untersuchung dieses Problems mußte eine Reihe von bis jetzt noch nicht bekannten Äther-Estern dargestellt werden. Für weitere vergleichende Betrachtungen stehen zur Zeit Viskositätsmessungen an Fettsäuremethylestern und Fettsäurepropylestern in einem Temperaturbereich von 20°C bis 98,9°C zur Verfügung [5)]; für eine vergleichende Untersuchung des ν-T-Verhaltens von Monoäthern sind bis jetzt in der Literatur noch zu wenig Meßwerte vorhanden.

Von besonderem Interesse erwies sich weiter die Frage, ob sich Konstitution und Kettenlänge der Verbindungen auch auf das Temperaturverhalten anderer physikalischer Eigenschaften, wie z.B. der Dichte und der Oberflächenspannung, in ähnlicher Weise auswirken wie auf das ν-T-Verhalten. Eine solche ver-

gleichende Untersuchung über den Einfluß der Konstitution, d.h. im vorliegenden Fall über den Einfluß von in die Kohlenwasserstoffkette eingebauten Äther- oder Estergruppen, auf die Ausdehnungskoeffizienten γ ist bis jetzt [6] noch nicht durchgeführt worden. Es stehen jedoch für derartige vergleichende Betrachtungen neuere Meßwerte für die Dichte und die Oberflächenspannung einer größeren Anzahl von symmetrischen Monoäthern, von Ketonen, Fettsäureestern und Dicarbonsäurediestern zur Verfügung [7)8)].

An diesen aus der Literatur bekannten Werten sei der Ausgangspunkt der Untersuchungen erläutert: Eine graphische Darstellung der D_4^{20}-Werte von Gliedern einer Anzahl homologer Reihen [+)] gegen die Kettengliederzahl Z [++)] (vgl. Abb. 1) ergibt einen kurvenartigen Verlauf der D-Werte in Abhängigkeit von Z, und es ist interessant festzustellen, daß alle Kurven einem gleichen, im Unendlichen liegenden Punkt zuzustreben scheinen. Diese Kurven können, wie unter 2.1.2. näher ausgeführt wird, durch graphische Darstellung der D_4^{20}-Werte gegen den Kehrwert der Kettengliederzahl Z mit hinreichender Genauigkeit in Geraden verwandelt werden, die sich alle in einem Punkte bei $1/Z = 0$ schneiden [9)]. Gleiche Ergebnisse werden bei der graphischen Darstellung der D_4^{50}- und D_4^{100}-Werte gegen $1/Z$ erhalten, woraus sich als mathematische Beziehung für die Abhängigkeit der Dichte von der Kettenlänge bei allen untersuchten homologen Reihen die allgemeine Gleichung

$$D_4^t = D^t_{Z=\infty} + a_t/Z$$

ergibt. Die weitere Entwicklung dieser Funktion führt zu einer Beziehung zwischen den Ausdehnungskoeffizienten γ und der Kettengliederzahl Z.

+) Es wurden nur solche homologen Reihen untersucht, deren Glieder keine Verzweigungen und keine freien funktionellen Gruppen aufweisen. Der Begriff der homologen Reihe wird in der vorliegenden Arbeit etwas enger definiert, vgl. S. 25.

++) Als Kettengliederzahl Z wurde dabei die Summe aller C-Atome und aller Kettensauerstoffatome definiert.

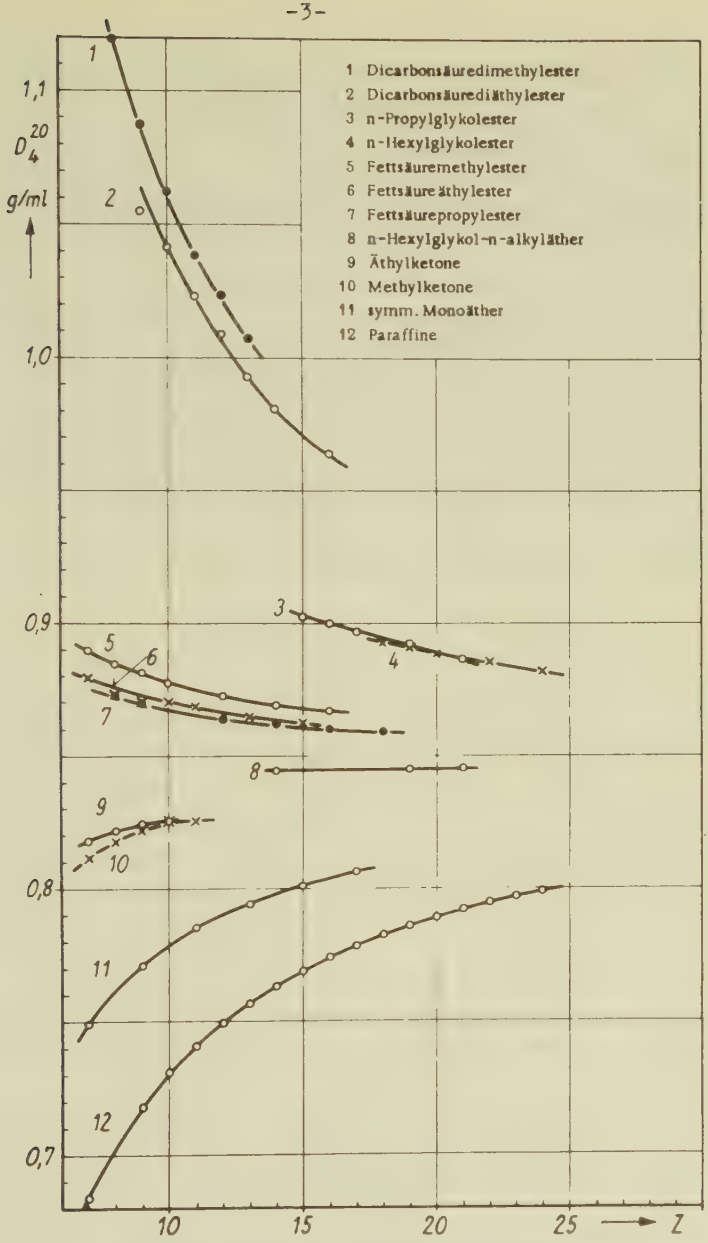


Abb. 1 Dichte bei 20 °C in Abhängigkeit von der Kettengliederzahl Z

Z = Summe aller C-Atome und Kettensauerstoffatome

Auf der Basis der hier nur kurz angedeuteten Gesetzmäßigkeiten hofften wir, Zusammenhänge zwischen dem ν-T-Verhalten und dem γ-T-Verhalten der Glieder verschiedener homologer Reihen auffinden zu können, wobei wir außer den erwähnten homologen Reihen von unverzweigten Verbindungen auch noch eine Reihe von Verbindungen mit cyclischen Substituenten, mit Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Phenylgruppen, in die Untersuchungen einbeziehen wollten. Da die Untersuchung des ν-T-Verhaltens an bereits vorhandene Arbeiten [1)2)3)] anschließen konnte, wurde das Hauptaugenmerk zunächst auf die Behandlung der Dichte und der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Konstitution, der Kettenlänge und der Temperatur gelegt. Diese Untersuchungen werden daher zuerst behandelt.

2. PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER KONSTITUTION

2.1. Die Dichte in Abhängigkeit von der Kettenlänge und der Konstitution.

2.1.1. Versuchsergebnisse an homologen Reihen von n-Propylglykol- und n-Hexylglykolfettsäureestern sowie n-Hexylglykol-n-alkyläthern.

In Tabelle 1 werden die Werte für D_4^{20}, D_4^{50}, D_4^{70} und D_4^{100} für einige Glieder der homologen Reihen von n-Propylglykol- und n-Hexylglykolfettsäureestern sowie n-Hexylglykol-n-alkyläthern angegeben [+)9)]. Die D_4^{100}-Werte wurden mit Hilfe der thermischen Ausdehnungskoeffizienten γ berechnet. - Es ist festzustellen, daß bei den beiden homologen Reihen von Äther-Estern die Dichte-Werte bei einer bestimmten Temperatur mit zunehmender Kettenlänge der Verbindungen abnehmen, während sie im Gegensatz dazu bei der homologen Reihe der n-Hexylglykol-n-alkyläther geringfügig zunehmen.

Tabelle 1

Verbindung	D_4^{20}	D_4^{50}	D_4^{70}	D_4^{100}	$\gamma \cdot 10^4$
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_7H_{15}$	0,9026	0,8776	0,8608	0,8356	8,37
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_8H_{17}$	0,9000	0,8759	0,8591	0,8345	8,17
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_9H_{19}$	0,8965				
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{11}H_{23}$	0,8917	0,8685	0,8529	0,8298	7,75
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{13}H_{27}$	0,8868	0,8644	0,8493	0,8268	7,50
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_7H_{15}$	0,8927	0,8696	0,8536	0,8303	7,82
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_8H_{17}$	0,8911	0,8676	0,8520	0,8286	7,82
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_9H_{19}$	0,8881	0,8656	0,8500	0,8273	7,61
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{11}H_{23}$	0,8853	0,8633	0,8482	0,8259	7,43
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{13}H_{27}$	0,8818	0,8601	0,8454	0,8237	7,28
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}C_4H_9$	0,8449	0,8229	0,8060	0,7812	7,97
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}C_9H_{19}$	0,8451	0,8234	0,8093	0,7867	7,29
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}C_{11}H_{23}$	0,8453	0,8242	0,8095	0,7876	7,22

+) Darstellung der Äther-Ester s. experimentellen Teil S. 88. Die n-Hexylglykol-n-alkyläther werden in 3) beschrieben; die D-Werte wurden nachträglich bestimmt.

Die ebenfalls in Tabelle 1 angegebenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten γ der Glieder der drei homologen Reihen zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Kettenlänge der Verbindung, und zwar wird γ mit zunehmender Kettengliederzahl kleiner. Weiterhin ist auch der Einfluß der Konstitution der Verbindung auf die Temperaturempfindlichkeit der Dichte schon gut zu erkennen. Während sich die Verlagerung des Äthylenglykolmittelteils von der Nähe des Kettenendes im n-Propylglykollaurat (mit der Kettengliederzahl Z = 19) in Richtung auf die Kettenmitte im n-Hexylglykolpelargonat nur in einer geringfügigen Änderung des γ-Wertes von $7{,}75 \cdot 10^{-4}$ auf $7{,}82 \cdot 10^{-4}$ bemerkbar macht, liegt der γ-Wert für den n-Hexylglykol-n-nonyläther mit der gleichen Kettengliederzahl Z = 19 mit $\gamma = 7{,}29 \cdot 10^{-4}$ erheblich niedriger. Der Ersatz der Estergruppe durch die weniger polare Äthergruppe bei Konstanthaltung der Kettengliederzahl hat also eine wesentliche Verringerung der Temperaturempfindlichkeit der Dichte zur Folge. Diese Tatsachen, welche mit dem in Kapitel 2.3.2.1. behandelten Viskositäts-Temperatur-Verhalten der Verbindungen in enger Beziehung stehen, werden im Zusammenhang mit der Betrachtung des γ-T-Verhaltens weiterer homologer Reihen im Kapitel 2.1.4. näher untersucht.

2.1.2. Untersuchung der Beziehungen zwischen der Dichte und der Kettenlänge bei Paraffinen, Äthern, Ketonen, Fettsäureestern und Dicarbonsäurediestern an Hand von Literaturwerten.

Um einen umfassenderen Überblick über die Abhängigkeit der Dichte von der Kettenlänge bei verschiedenen und verschiedenartigen homologen Reihen zu erhalten, wurden aus der Literatur die Werte für D_4^{20} von Gliedern einer größeren Anzahl homologer Reihen zusammengetragen (vgl. Anhang Tabelle 1) und graphisch gegen die Kettengliederzahl Z aufgetragen (Abb. 1). Außer den Paraffinen [10] wurden folgende homologe Reihen zum Vergleich mit dem Dichte-Verhalten in Abhängigkeit von der Kettenlänge bei den Äther-Estern herangezogen:

Symmetrische Monoäther [7]	$-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$
Methylketone [7][8]	$CH_3-CO-CH_2CH_2-$
Äthylketone [7]	$CH_3CH_2-CO-CH_2CH_2-$
Fettsäuremethylester [5][7]	$CH_3-O-CO-CH_2CH_2-$
Fettsäureäthylester [7]	$CH_3CH_2-O-CO-CH_2CH_2-$
Fettsäurepropylester [5][7]	$CH_3CH_2CH_2-O-CO-CH_2CH_2-$
Essigsäureester [7][11]	$CH_3-CO-O-CH_2CH_2-$
Propionsäureester [7][11]	$CH_3CH_2-CO-O-CH_2CH_2-$
Buttersäureester [7][11]	$CH_3CH_2CH_2-CO-O-CH_2CH_2-$
Valeriansäureester [7][11]	$CH_3CH_2CH_2CH_2-CO-O-CH_2CH_2-$
Capronsäureester [7][11]	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2-CO-O-CH_2CH_2-$
Caprylsäureester [7][11]	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-CO-O-CH_2CH_2-$
Dicarbonsäuredimethylester [7]	$CH_3-O-CO-CH_2\cdots CO-O-CH_3$
Dicarbonsäurediäthylester [7]	$CH_3CH_2-O-CO-CH_2\cdots CO-O-CH_2CH_3$

Diese homologen Reihen sind dadurch gekennzeichnet, daß bei ihnen die bei den Paraffinen ungestörte Kohlenwasserstoffkette durch eine oder mehrere "Fremdgruppen" verschieden großer Polarität unterbrochen wird, und daß die Ketten weder Verzweigungen noch freie funktionelle Gruppen aufweisen.

Stellt man die D_4^{20}-Werte der Glieder der oben angegebenen homologen Reihen sowie die D_4^{20}-Werte der dargestellten n-Propylglykol- und n-Hexylglykolfettsäureester sowie der n-Hexylglykol-n-alkyläther graphisch gegen 1/Z dar (Abb. 2), so werden näherungs-

weise Geraden erhalten, für die als mathematische Beziehung mit hinreichender Genauigkeit folgende allgemeine Gleichung gilt:

(1) $$D_4^{20} = 0{,}848 + \frac{a_{20}}{Z}$$

Hierbei wird für Z definitionsgemäß die Summe aller C-Atome und aller Kettensauerstoffatome eingesetzt; bei den Dicarbonsäurediestern bleibt ein Kettensauerstoffatom bei der Ermittlung von Z unberücksichtigt. Setzt man aber auch bei den Dicarbonsäurediestern für Z die Summe der C-Atome und aller Kettensauerstoffatome ein, so gilt in diesem Fall für die Dicarbonsäurediester

(2) $$D_4^{20} = 0{,}833 + \frac{a'_{20}}{Z}$$

In den untersuchten homologen Reihen wird damit die Abhängigkeit der Dichte von der Kettenlänge der Glieder nur durch den Steigungsfaktor a_{20} gekennzeichnet. a_{20} ist also eine für eine bestimmte homologe Reihe charakteristische Konstante.

Die a_{20}-Werte der untersuchten homologen Reihen (s. Tabelle 2) wurden folgendermaßen ermittelt: In der graphischen Darstellung der D-Werte in Abhängigkeit von 1/Z wurden Ausgleichsgeraden erhalten, die, wie erwähnt, die Ordinate alle mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 0,0005 im Punkte $D^{20}_{Z=\infty}$ = 0,848 trafen. Unter Zugrundelegung dieses gemeinsamen Schnittpunktes wurde der a-Wert für jedes Glied einer homologen Reihe rechnerisch ermittelt, wobei jedoch aus später zu begründenden Erwägungen nur solche Glieder berücksichtigt wurden, deren Kettengliederzahl $Z \geq 8$ war. Die in Tabelle 2 für die untersuchten homologen Reihen angegebenen a_{20}-Werte wurden dann als Mittelwerte aus den für jedes Glied der betreffenden homologen Reihe ermittelten Einzelwerten errechnet.

In Tabelle 1 des Anhangs werden neben den der Literatur entnommenen D_4^{20}-Werten auch die nach (1) berechneten Werte sowie deren Abweichungen von den Literaturwerten in Prozenten angegeben. Die mit $^+$ bezeichneten Werte wurden aus Literatur-

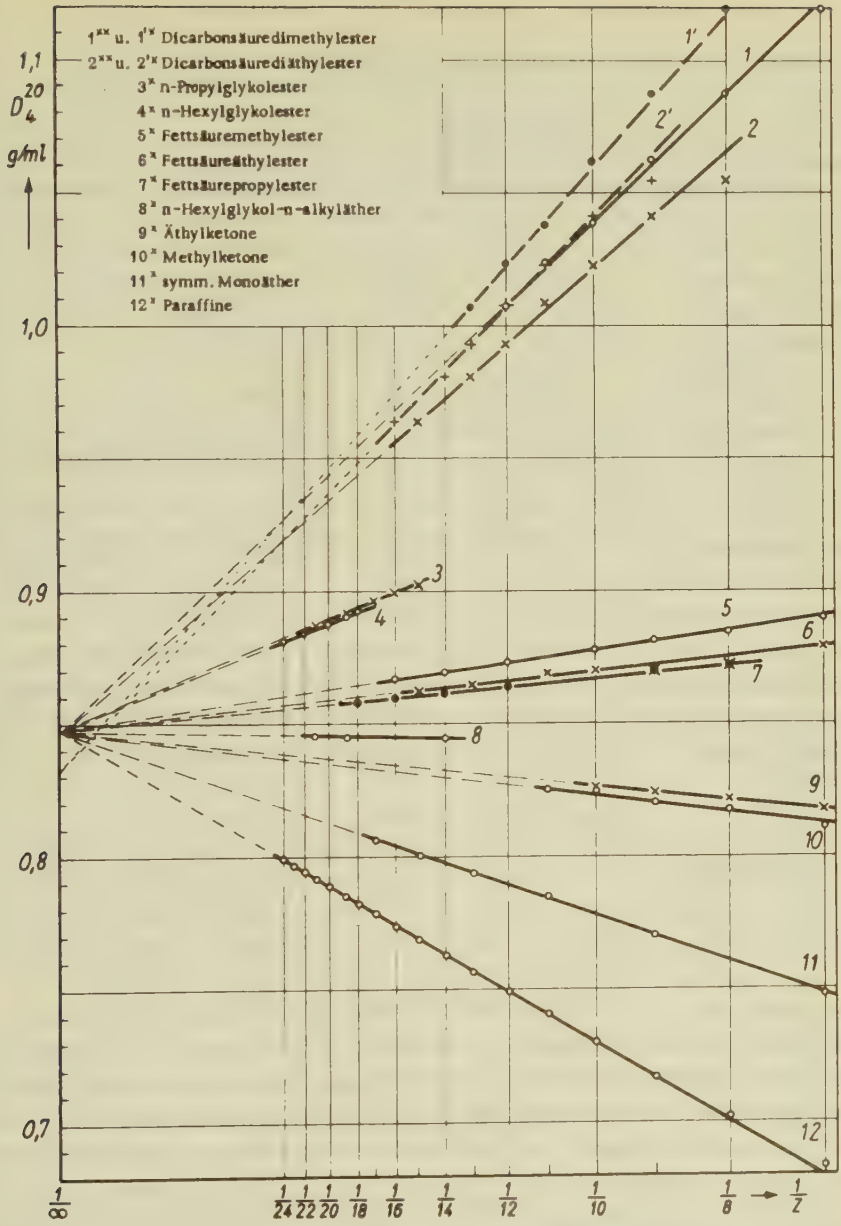


Abb. 2 Dichte bei 20 °C in Abhängigkeit vom Kehrwert der Kettengliederzahl Z

x Z = Summe aller C-Atome und aller Kettensauerstoffatome
xx Z = Summe aller C-Atome + ein Kettensauerstoffatom

werten der Dichte bei anderen Temperaturen berechnet.

Tabelle 2

homologe Reihe	a_{20}	$b=a_{20}-a_{Par.}$	= Einfluß von
Paraffine	-1,184	0	---
symm. Monoäther	-0,704	0,480	-O-
Methylketone	-0,252	0,932	-CO- in 2-Stellung
Äthylketone	-0,214	0,970	-CO- in 3-Stellung
n-Hexylglykoläther	-0,07	1,114	$-O-CH_2CH_2-O-$
Fettsäuremethylester	+0,299	1,483	-CO-O- in 2-Stellung
Fettsäureäthylester	+0,213	1,397	-CO-O- in 3-Stellung
Fettsäurepropylester	+0,194	1,378	-CO-O- in 4-Stellung
Essigsäureester	+0,232	1,416	-O-CO- in 2-Stellung
Propionsäureester	+0,223	1,407	-O-CO- in 3-Stellung
Buttersäureester	+0,193	1,377	-O-CO- in 4-Stellung
Valeriansäureester	+0,193	1,377	-O-CO- in 5-Stellung
Capronsäureester	+0,195	1,379	-O-CO- in 6-Stellung
Caprylsäureester	+0,188	1,372	-O-CO- in 8-Stellung
n-Propylglykolester	+0,824	2,008	$-O-CH_2CH_2-O-CO-$
n-Hexylglykolester	+0,811	1,995	$-O-CH_2CH_2-O-CO$
Dicarbonsäuredimethylester	+1,92	3,104	-O-CO-····-CO-O- in 2-Stellung
Dicarbonsäurediäthylester	+1,743	2,927	-O-CO-····-CO-O- in 3-Stellung

Der Vergleich der berechneten D_4^{20}-Werte mit den Literaturwerten zeigt, daß Gleichung (1) oft bei Verbindungen mit $Z \leq 7$, z.B. bei n-Heptan und Di-n-propyläther sowie bei allen Malonsäurediestern, nicht mehr anwendbar ist. Von $Z = 8$ an bis zu der Kettengliederzahl der Verbindung einer homologen Reihe, bei der diese Verbindung bei 20°C noch flüssig ist, weichen die nach (1) berechneten Werte in der Regel um weniger als $\pm$ 0,1% von den entsprechenden Literaturwerten ab.

Die Abweichungen der berechneten Werte von den Literaturwerten in % sind in Abb. 3 graphisch gegen Z dargestellt. Es ist festzustellen, daß nur bei den Paraffinen ein kurvenartiger Verlauf der Höhe der Abweichungen, also eine gewisse Systematik der Abweichungen in Abhängigkeit von Z vorhanden ist. Im Falle der Paraffine ist es daher gerechtfertigt, durch Einführung eines Korrektionsgliedes z in die Gleichung (1) den systematischen Abweichungen Rechnung zu tragen:

$$(3) \qquad D_4^{20} = D_{Z=\infty}^{20} + \frac{a'}{Z + z}$$

Diese Gleichung ist bereits von SMITTENBERG und MULDER [12] und später von TATEWSKII et al. [13] gefunden worden. SMITTENBERG und MULDER ermittelten die Konstanten der Gleichung (3) für die homologen Reihen der Paraffine und der α-n-Alkene sowie für Alkylbenzole bei 20°C. Sie fanden für die Paraffine folgende Werte:

$$D_{Z=\infty}^{20} = 0{,}8513; \quad a' = -1{,}3100; \quad z = +0{,}82$$

Bei der Untersuchung der n-Alkylcyclopentane und n-Alkylcyclohexane gingen auch diese Autoren auf die einfachere Gleichung (1) zurück, da die für diese homologen Reihen vorliegenden Daten "were so scattered that it was not justified to attempt a calculation of a z - term".

TATEWSKII et al., welche später die Konstanten der Gleichung (3) für die homologe Reihe der n-Paraffine sowie für eine Anzahl homologer Reihen mit Verzweigungen ermittelten, geben für die Konstanten der Gleichung (3) für Paraffine folgende Werte an:

$$D_{Z=\infty}^{20} = 0{,}84957; \; a' = -1{,}28753; \; z = +0{,}7647$$

Diese Werte stimmen nicht mit denen von SMITTENBERG und MULDER überein. Das ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß TATEWSKII schon neuere Daten für die Dichte der Paraffine zur Verfügung standen.

Während also die Anwendung der Gleichung (1) zur Berechnung der Dichte von Paraffinen ungenauere Resultate ergibt als die Anwendung der Gleichung (3), ist eine Berechnung des Korrektions-

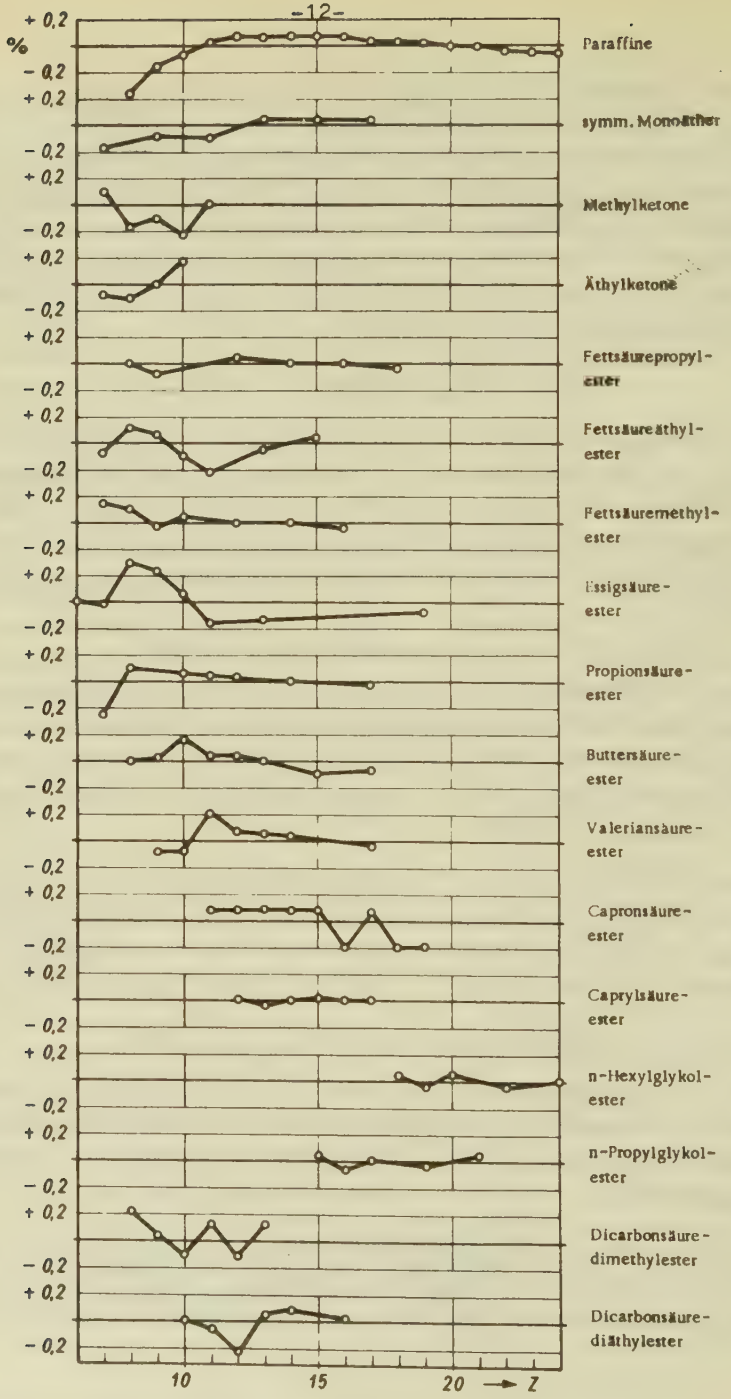


Abb. 3 Abweichungen der nach Gleichung (1) berechneten von den gefundenen Werten für D_4^{20}

gliedes z bei den anderen untersuchten homologen Reihen, wie eine Betrachtung der Abb. 3 zeigt, nicht gerechtfertigt, da die Abweichungen der berechneten D_4^{20}-Werte von den Literaturwerten in diesen Fällen nicht systematischer Art, sondern vielmehr willkürlicher Art sind. Diesen Abweichungen kann daher durch Einführung eines Korrektionsgliedes nicht Rechnung getragen werden, wie auch durch die Ergebnisse im nachfolgenden Kapitel 2.1.3. gezeigt wird, in dem die auf der Grundlage anderer Überlegungen ermittelten Korrektionsgrößen z der Gleichung (3) für die untersuchten homologen Reihen angegeben werden.

Es wurde schon erwähnt, daß Gleichung (1) erst von einer bestimmten Kettengliederzahl Z an mit hinreichender Genauigkeit anwendbar ist. Weiterhin muß noch darauf hingewiesen werden, daß Gleichung (1) nur für solche homologen Reihen anwendbar ist, welche durch Fortsetzung des längeren "Kettenendes" gebildet werden. Untersucht man aber z.B. eine Reihe von Caprylsäureestern, mit dem Methylester als Anfangsglied beginnend, so ist festzustellen, daß die D_4^{20}-Werte der Anfangsglieder dieser homologen Reihe, d.h. die D_4^{20}-Werte des Methyl-, Äthyl- und Propylesters, gegen 1/Z graphisch dargestellt, sich auch nicht mehr annähernd in eine Gerade entsprechend Gleichung (1) einordnen lassen. Die Werte dieser Anfangsglieder liegen vielmehr auf einer Kurve, welche erst von einem bestimmten Glied der homologen Reihe an, dem Propyl- oder Butylester, innerhalb des erwähnten Streubereichs in eine Gerade übergeht. Näheres darüber wird weiter unten ausgeführt; eine theoretische Deutung dieser Feststellungen wird im Kapitel 2.1.3. gegeben.

In Tabelle 2 werden die Differenzen b der a_{20}-Werte aller untersuchten homologen Reihen gegenüber dem a_{20}-Wert der Paraffine angegeben. b stellt somit einen Faktor dar, welcher den Einfluß einer in die Paraffinkette eingefügten "Fremdgruppe" auf den a_{20}-Wert der Paraffine und damit auf die Änderung des Dichteverhaltens in Abhängigkeit von der Kettenlänge bei der betreffenden homologen Reihe gegenüber dem Dichteverhalten in Abhängigkeit von der Kettenlänge bei den Paraffinen angibt. Kombiniert man die Einflüsse zweier oder mehrerer einfacher "Fremd-

gruppen" durch Addition ihrer b-Werte, so erhält man einen b-Wert für eine aus mehreren "Fremdgruppen" bestehende homologe Reihe, welcher, wie Tabelle 3 zeigt, meistens um nicht mehr als ± 5% von dem für die betreffende homologe Reihe tatsächlich gefundenen b-Wert abweicht.

Tabelle 3[+)]

Gruppierung in der homologen Reihe	zusammengesetzt aus	$b_{ber.}$	$b_{gef.}$ [+)]
-O-···-O-	2mal -O-	2x0,480 = 0,960	1,114
-CO-O-CH_3	-O- + -CO-	0,480+0,970 = 1,450	1,483
··-O···O-CO-	-O- + -O-CO-	0,480+1,378 = 1,858	1,995 bzw. 2,008
···O···O-CO-	2mal -O- + -CO-	2x0,48+0,97 = 1,930	
···O···O-CO-	-O···O- + -CO-	1,114+0,970 = 2,084	
C_2H_5-O-CO··; C_2H_5-O-CO··:	2mal -CO-O-C_2H_5	2x1,397 = 2,794	2,927
CH_3-O-CO··; CH_3-O-CO··:	2mal -CO-O-CH_3	2x1,483 = 2,966	3,104

+) vgl. Tabelle 2

Der Einfluß der Position der "Fremdgruppe" in der Kohlenwasserstoffkette auf den a_{20}-Wert wird in Abb. 4 an zwei Beispielen graphisch dargestellt. Die Position der -CO-Gruppe in der Kette der Fettsäuremethylester wird dabei als 3-Stellung definiert. Es ist zu erkennen, daß der a_{20}-Wert einer bestimmten Klasse von homologen Reihen, im vorliegenden Falle der Klasse der Fettsäureester, mit zunehmender Entfernung der "Fremdgruppe" vom Ende der Kette abnimmt und einem Grenzwert zustrebt. Wie ein Vergleich der a_{20}-Werte der Buttersäure-, Valeriansäure-, Capronsäure- und Caprylsäureester, bei denen sich die -CO-Gruppe in 4-, 5-, 6- bzw. 8-Stellung der Kette befindet (bezogen auf denjenigen Kettenteil der Verbindung, dessen Länge sich im Verlaufe der homologen Reihe nicht ändert), zeigt (s. Tabelle 2), ist hier ein Stellungseinfluß der -CO-Gruppe auf den a_{20}-Wert schon nicht mehr vorhanden, denn die a_{20}-Werte dieser homologen Reihen weichen alle nur um höchstens ± 0,004 vom Mittelwert $\bar{a}_{20}$= 0,192 ab. Im folgenden Kapitel wird eine Deutung dieser

Ergebnisse auf der Basis der Bindungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Stellung der "Fremdgruppe" in der Kette gegeben. Weitere Angaben über den Stellungseinfluß der "Fremdgruppe" auf die physikalischen Eigenschaften werden in den Kapiteln 2.2.2. und 2.3.2.1. gemacht.

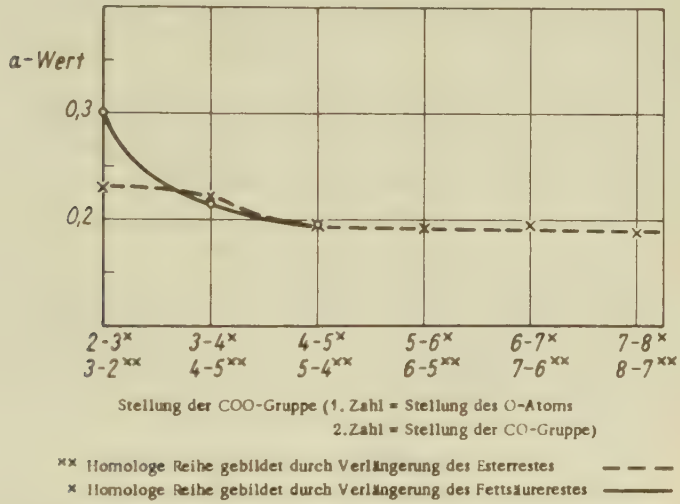


Abb. 4 Einfluß der Stellung der COO-Gruppe auf den a-Wert der Gleichung (1)

2.1.3. Theoretische Deutung der Ergebnisse.

Die in den Werten für die Dichte organischer Flüssigkeiten zum Ausdruck kommende Raumerfüllung der Flüssigkeitsmoleküle ist auf die zwischen den Molekülen wirkenden Kohäsionskräfte und deren Gegenwirkung, der thermischen Molekülbewegung, zurückzuführen. Nach der Deutung der Kohäsionskräfte auf der Grundlage der elektrischen Eigenschaften der Moleküle sind am Zustandekommen dieser Kräfte im wesentlichen drei Effekte beteiligt [14) 15)16)]:

1. der KEESOMsche "Orientierungseffekt", auch "Richteffekt" genannt, welcher die Wechselwirkung zwischen zwei Dipolen mit den Dipolmomenten μ_1 und μ_2 beschreibt [15)]

$$E = \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3kT \cdot r^6}$$

2. der DEBYEsche "Polarisationseffekt" (von LONDON "Induktionseffekt" genannt) für die Wechselwirkung zwischen einem Dipol mit dem Dipolmoment μ und einem polarisierbaren Ladungssystem der Polarisierbarkeit α [15)]

$$E_{ind} = \frac{\alpha \cdot \mu^2}{r^6}$$

3. der LONDONsche "Dispersionseffekt" für die Wechselwirkung zwischen zwei polarisierbaren Ladungssystemen mit der Polarisierbarkeit α und der Ionisierungsenergie E_i

$$E_{disp} = \frac{\alpha^2 \cdot E_i}{r^6}$$

Der additive Dispersionseffekt ist bei Molekülen ohne polare Gruppen, also z.B. bei den Paraffinen, der für die zwischenmolekulare Wechselwirkung maßgebende Effekt [14)]. Bei Molekülen mit polaren Gruppen, also allen weiteren untersuchten homologen Reihen, kommt ein mehr oder minder großer Einfluß der beiden anderen Effekte auf die gesamten zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte hinzu. Eine quantitative Behandlung solcher Beispiele ist bisher noch nicht durchgeführt worden [16)], aus der verschiedenartigen Abhängigkeit der Dichte von der Kettenlänge

bei den untersuchten homologen Reihen ist aber qualitativ zu folgern, daß der Anteil des Orientierungseffektes und des Induktionseffektes an den Kohäsionskräften mit zunehmender Kettenlänge der Glieder einer homologen Reihe geringer wird, und zwar nicht nur aufgrund der Tatsache, daß wegen der Additivität des Dispersionseffektes der Anteil dieses Effektes an den Kohäsionskräften bei Verlängerung der Kohlenwasserstoffkette auf jeden Fall zunehmen muß, sondern auch aus der Überlegung heraus, daß die polaren Gruppen in ihrer Wirksamkeit durch benachbarte Alkylreste abgeschirmt werden können. Die Ursache dafür ist in der freien Drehbarkeit um die einfache C-C-Bindung zu suchen, die es gestattet, daß ein Molekül mit einer langen Kette einfach gebundener C-Atome eine Fülle von Gestalten von der gestreckten bis zur vollständig geknäuelten Form annehmen kann [17]. Die Wahrscheinlichkeit, daß die polare Gruppe in einem Molekül mit einem langen Alkylrest auf diese Weise abgeschirmt wird, also mit den polaren Gruppen von Nachbarmolekülen nicht mehr in Wechselwirkung treten kann, ist um so größer, je länger der Alkylrest ist, je größer also die Anzahl der frei drehbaren C-C-Bindungen und damit die Variabilität der Molekülgestalt ist. Dadurch wird aber im Verlaufe einer homologen Reihe eine Erhöhung des mittleren Abstandes r der Dipole zweier benachbarter Moleküle eintreten.

Während mit Hilfe der vorstehenden Ausführungen die bisherigen Ergebnisse nur qualitativ gedeutet werden können, führen auf den Bindungsverhältnissen basierende Überlegungen, welche in einer Anzahl von Veröffentlichungen von TATEWSKII, BENDERSKII und YAROWOI [13] angewandt wurden, weiter. Für die additive Berechnung des Molvolumens, der Molrefraktion, der latenten Verdampfungswärme, des Dampfdruckes, der Bildungsenergie, der Verbrennungswärme sowie der Bildungsenthalpie von unverzweigten und verzweigten Kohlenwasserstoffen ermittelten die Verfasser Bindungskonstanten P für alle vorkommenden Arten von C-C-Bindungen. Bezeichnet man mit den Indices 1, 2, 3 und 4 primäre, sekundäre, tertiäre und quartäre C-Atome und z.B. mit der Indizierung 12 die Bindung zwischen einem primären und einem

sekundären C-Atom, so sind danach folgende Bindungskonstanten zu unterscheiden: P_{12}, P_{13}, P_{14}, P_{22}, P_{23}, P_{24}, P_{33}, P_{34} und P_{44}.

Wendet man nun entsprechende Überlegungen auf die in den Kapiteln 2.1.1. und 2.1.2. untersuchten unverzweigten homologen Reihen an, so sind dort die nachfolgend aufgeführten Bindungskonstanten zu unterscheiden (vgl. Anhang Tabelle 2). Dabei wird ein C-Atom, welches einem Äthersauerstoffatom benachbart ist, in der Indizierung mit 1o bzw. 2o bezeichnet, je nachdem, ob es sich um ein primäres oder um ein sekundäres C-Atom handelt, ein C-Atom, welches einer Carbonylgruppe benachbart ist, entsprechend mit 1co bzw. 2co. Mit der Indizierung CO wird die Carbonylgruppe, mit O die Äthersauerstoffgruppe bezeichnet.

in Äthern [+]:	P_{12},P_{22},P_{12o},P_{22o},P_{2oO}
in Ketonen:	P_{12},P_{22},P_{12co},P_{22co},P_{1coCO},P_{2coCO}
in Fettsäureestern [++]:	P_{12},P_{22},P_{1oO},P_{2oO},P_{12o},P_{22o},P_{12co},P_{22co}, P_{2coCO},P_{OCO}
in Alkylglykolestern:	P_{12},P_{22},P_{2o2o},P_{22o},P_{22co},P_{2oO},P_{2coCO},P_{OCO}
in Dicarbonsäurediestern:	P_{12},P_{22},P_{1oO},P_{2oO},P_{12o},P_{22o},P_{22co},P_{2coCO}, P_{2co2co},P_{OCO}

Insgesamt treten also folgende Bindungskonstanten auf:

P_{12}, P_{22}, P_{12o}, P_{22o}, P_{1oO}, P_{2oO}, P_{12co}, P_{22co}, P_{1coCO}, P_{2coCO}, P_{2o2o}, P_{2co2co} und P_{OCO}.

2 P_{2oO}-Bindungskonstanten entsprechen dabei der Bindungskonstante für die Äthergruppe P_{-O-}, entsprechend bilden 2 P_{2coCO}-Bindungskonstanten die Gesamtbindungskonstante für die Carbonylgruppe P_{-CO-}. Die Estergruppierung setzt sich zusammen aus den Bindungskonstanten P_{1oO} bzw. P_{2oO}, P_{OCO} und P_{2coCO} und kann zur Bindungskonstanten P_{-OCO-} zusammengefaßt werden.

[+] Der Dimethyläther bleibt unberücksichtigt.
[++] Hierbei werden die Essigsäureester nicht berücksichtigt.

Somit ergeben sich folgende Bindungskonstanten, welche aus den vorliegenden Literaturwerten zu berechnen sind:

P_{12}, P_{22}, P_{12o}, P_{22o}, P_{12co}, P_{22co}, P_{2o2o}, P_{2co2co}, P_{-O-}, P_{-CO-} und P_{-OCO-}

Als Anwendungsbeispiel für die Berechnung der Bindungskonstanten für eine physikalische Eigenschaft soll das Molvolumen dienen, um aus den dabei festgestellten Gesetzmäßigkeiten Formeln für die Abhängigkeit der Dichte von der Kettenlänge ableiten zu können.

Es ist seit langem bekannt, daß das Molvolumen eine additive Moleküleigenschaft ist [18)19)], es werden bis jetzt in der Literatur jedoch nur Atomkonstanten sowie Inkremente für Doppel- und Dreifachbindungen sowie für Ringe angegeben, wobei Stellungseinflüsse naturgemäß unberücksichtigt bleiben und die Genauigkeit der berechneten Werte teilweise sehr zu wünschen übrig läßt. Außerdem sind einige empirische Beziehungen zwischen dem Molvolumen und der Zahl der C-Atome der Glieder einiger homologer Reihen bekannt [20)21)].

Die Molvolumina V_M^{20} der Glieder der in den Kapiteln 2.1.1. und 2.1.2. untersuchten homologen Reihen wurden aus den D_4^{20}-Werten berechnet (s. Anhang Tabelle 1). Die Bindungskonstanten V_{ij} (s. Tabelle 4) wurden daraus wie folgt berechnet: V_{22} ergab sich aus den homologen Reihen der symm. Äther, der Ketone, der Fettsäureester sowie der Alkylglykolester aus den Differenzen der Molvolumina jeweils zweier aufeinanderfolgender Glieder mit C_2-C_2-Bindungen als Mittelwert aus 75 Einzelwerten mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0{,}2\%$. Bei den jeweiligen homologen Reihen wurden folgende Mittelwerte für V_{22} gefunden (in Klammern angegebene Zahlen bedeuten die Anzahl der Einzelwerte, aus der die jeweiligen Mittelwerte erhalten wurden):

symm. Monoäther	16,48 (4)	Propionsäureester	16,65 (6)
Ketone	16,49 (7)	Buttersäureester	16,55 (7)
Fettsäuremethylester	16,56 (6)	Valeriansäureester	16,59 (6)
Fettsäureäthylester	16,57 (6)	Capronsäureester	16,45 (8)
Fettsäurepropylester	16,54 (5)	Caprylsäureester	16,60 (5)
Essigsäureester	16,52 (7)	Alkylglykolester	16,56 (8)

Die Mittelwertbildung aus den 75 Einzelwerten für V_{22} war gerechtfertigt, da die Einzelwerte auch innerhalb einer einzigen homologen Reihe eine willkürliche Streuung aufwiesen. Nur die V_{22}-Werte der Paraffine und der Dicarbonsäurediester weichen erheblich von dem bei den anderen homologen Reihen gefundenen mittleren V_{22}-Wert ab, werden daher in Tabelle 4 gesondert aufgeführt. Bei den Paraffinen steigen die Einzelwerte für V_{22} bis zu einer Kettenlänge Z = 11 an und werden erst dann innerhalb eines relativ kleinen Streubereichs konstant. Der abweichende V_{22}-Wert bei den Dicarbonsäurediestern steht mit den Ergebnissen der Untersuchung dieser homologen Reihen im Kapitel 2.1.2. im Einklang; es war dort festgestellt worden, daß die $D = f(1/Z)$ -- Geraden nur dann den gleichen $D_{Z=\infty}$-Wert ergeben, wenn bei der Ermittlung von Z nur ein Kettensauerstoffatom berücksichtigt wird. Werden jedoch beide Kettensauerstoffatome gezählt, so ergibt sich ein von dem $D_{Z=\infty}$-Wert der anderen homologen Reihen abweichender $D_{Z=\infty}$-Wert.

V_{12} wurde aus Paraffinwerten unter Benutzung des V_{22}-Wertes für Paraffine berechnet; V_{22o} und V_{22co} ergaben sich aus den Differenzen der Molvolumina von Diäthyläther und Dipropyläther bzw. von Diäthylketon und Dipropylketon und lagen innerhalb der Genauigkeit des für V_{22} berechneten Wertes. V_{-O-} wurde aus den Molvolumina für symmetrische Äther ermittelt, V_{-CO-} aus den Molvolumina von Dipropyl- und Diamylketon sowie aus den homologen Reihen der Methyl- und Äthylketone, V_{-OCO-} aus den homologen Reihen der entsprechenden Fettsäureester. V_{2o2o} ergab sich aus den Alkylglykolestern, V_{2co2co} aus den Differenzen der Molvolumina der Dimethyl-, Diäthyl- und Dipropylester von Malon- und Bernsteinsäure.

Eine additive Berechnung der Molvolumina V_M^{20} für Glieder der untersuchten homologen Reihen mit Hilfe der in Tabelle 4 angegebenen Bindungskonstanten kann sodann nach folgenden Gleichungen erfolgen, in denen Z die als Summe aller C-Atome und aller Kettensauerstoffatome definierte Kettengliederzahl darstellt.

(4) Paraffine: $V_M^{20} = 2\,V_{12} + (Z-3)\,V_{22}$

symm. Äther: $V_M^{20} = 2\,V_{12} + 2\,V_{22o} + V_{-O-} + (Z-7)\,V_{22}$; $Z \geq 8$

Ketone: $V_M^{20} = 2\,V_{12} + 2\,V_{22co} + V_{-CO-} + (Z-7)\,V_{22}$; $Z \geq 8$

Fettsäureester: $V_M^{20} = 2\,V_{12} + V_{-OCO-} + (Z-6)\,V_{22}$; $Z \geq 7$

Alkylglykolester: $V_M^{20} = 2\,V_{12} + V_{2o2o} + V_{-O-} + V_{-OCO-} + (Z-9)\,V_{22}$; $Z \geq 10$

Dicarbonsäurediester: $V_M^{20} = 2\,V_{12} + 2\,V_{-OCO-} + (Z-9)\,V_{22}$; Äthylester: $Z \geq 12$, Methylester: $Z \geq 10$

Außer bei den Paraffinen wird in den Gleichungen (4) für jede Klasse von homologen Reihen eine bestimmte minimale Kettengliederzahl angegeben, für die die Gleichung noch anwendbar ist. Für Verbindungen mit kleinerem Z gelten die Gleichungen nicht mehr, da diese Verbindungen keine C_2-C_2-Bindung mehr enthalten. In allgemeinerer Formulierung lauten die Gleichungen:

(5) $V_M^{20} = \alpha_{hR} + Z \cdot V_{22}$

wobei α_{hR} eine für eine bestimmte homologe Reihe (hR) charakteristische Konstante darstellt, während V_{22} für alle untersuchten homologen Reihen mit Ausnahme der Paraffine und der Dicarbonsäurediester innerhalb eines Fehlerbereichs von $\pm 0{,}2\%$ gleich ist.

Tabelle 4

V_{ij}	besonderer Anwendungsbereich	V_{ij} ml/Mol
V_{12}		40,22
V_{22}		16,54
V_{22}	Paraffine	16,34
V_{22}	Dicarbonsäurediester	16,84
$V_{22o} \simeq V_{22co}$		16,54
V_{2o2o}	Glykoläther-ester	17,86
V_{2co2co}	Dicarbonsäurediester	15,60
V_{-O-}		22,05
V_{-CO-}		26,05
V_{-CO-}	Methylketone	26,73+
V_{-OCO-}		35,83
V_{-OCO-}	Methylester	33,67+
V_{-OCO-}	Äthylester u. Propionsäureester	35,35+
V_{-OCO-}	Essigsäureester	34,92+

+ Die unterschiedlichen Werte für V_{-CO-} und V_{-OCO-} ergeben sich durch die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse am Ende der Kette (vgl. Anhang Tabelle 2).

Schon KREMANN und PESTEMER [20] geben in ihrem Buch über "Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution" für die Beziehung zwischen dem Molvolumen V_M und der Anzahl der C-Atome n bei Paraffinen und Estern folgende empirische Gleichungen an:

(5a) für Paraffine: $V_M = 32{,}05 + 16{,}27\,n$
für Ester: $V_M = 37{,}55 + 16{,}27\,n$

Auffällig ist bei diesen Gleichungen die Übereinstimmung des Steigungsfaktors 16,27, welche zwar im Falle dieser beiden homologen Reihen aufgrund der o.a. Berechnungen nicht bestätigt wird, jedoch, wie erwähnt, bei allen anderen homologen Reihen mit Ausnahme der Paraffine und der Dicarbonsäurediester mit hinreichender Genauigkeit gegeben ist. Allerdings weichen die von uns berechneten Werte für den Steigungsfaktor erheblich vom Wert 16,27 ab, abgesehen davon, daß in der Beziehung (5a) zwischen dem Molvolumen und der Zahl der C-Atome bei den Estern der Einfluß der Stellung der Carboxylgruppe in der Kohlenwasserstoffkette unberücksichtigt bleibt.

In einer offenbar ebenfalls empirisch gefundenen Gleichung von HUGGINS und DAVIS [21] für die Abhängigkeit des Molvolumens V von der Anzahl der C-Atome X bei verschiedenen homologen Reihen

(5b) $$V = 16{,}50\,X + A + B/X$$

entspricht der Steigungsfaktor 16,50 ziemlich gut dem von uns für V_{22} gefundenen Wert. In dem Korrektionsglied B/X dieser Gleichung wird der Stellungseinfluß der "Fremdgruppe" in der Kohlenwasserstoffkette besonders bei kleiner Kettenlänge in gewisser Weise berücksichtigt.

Definitionsgemäß gilt $D = M/V_M$. Für die Molekulargewichte M der untersuchten homologen Reihen in Abhängigkeit von Z lassen sich leicht folgende Gleichungen ableiten:

(6) **Paraffine:** $M = 2M_{CH_3} - 2M_{CH_2} + Z \cdot M_{CH_2}$

Äther: $M = 2M_{CH_3} - 3M_{CH_2} + M_O + Z \cdot M_{CH_2}$

Ketone: $M = 2M_{CH_3} - 3M_{CH_2} + M_{CO} + Z \cdot M_{CH_2}$

Fettsäureester: $M = 2M_{CH_3} - 4M_{CH_2} + M_{OCO} + Z \cdot M_{CH_2}$

Alkylglykolester: $M = 2M_{CH_3} - 5M_{CH_2} + M_O + M_{OCO} + Z \cdot M_{CH_2}$

Dicarbonsäurediester: $M = 2M_{CH_3} - 6M_{CH_2} + 2M_{OCO} + Z \cdot M_{CH_2}$

allgemein:

(7) $$M = \gamma + Z \cdot M_{CH_2}$$

Aus den Gleichungen (5) und (7) folgt dann für D_4^{20}

(8) $$D_4^{20} = \frac{\gamma + Z \cdot M_{CH_2}}{\alpha_{hR} + Z \cdot V_{22}} \qquad M_{CH_2} = 14{,}026$$

V_{22} vgl. Tabelle 4

Die Werte für γ und α_{hR} sind der Tabelle 5 zu entnehmen. Durch Division mit V_{22} und eine einfache Substitution folgt aus (8)[13]

(9) $$D_4^{20} = D_{Z=\infty} + \frac{a'}{Z+z}$$

wobei für die Konstanten $D_{z=\infty}$, a' und z (vgl. Tabelle 5) gilt:

(10) $$D_{Z=\infty} = \frac{M_{CH_2}}{V_{22}} \; ; \quad a' = \frac{\gamma}{V_{22}} - \frac{M_{CH_2} \cdot \alpha_{hR}}{(V_{22})^2} \; ; \quad z = \frac{\alpha_{hR}}{V_{22}}$$

Gleichung (9) ist identisch mit Gleichung (3) auf Seite 11. Wesentlich ist die Feststellung, daß auch der Wert für $D_{Z=\infty}$ nach Gleichung (9) für alle untersuchten homologen Reihen mit Ausnahme der Paraffine und Dicarbonsäurediester gleich ist und mit dem für Gleichung (1) empirisch gefundenen Wert genau übereinstimmt.

Wie ein Vergleich der nach den Gleichungen (4) berechneten Molvolumina mit den gefundenen Molvolumina ergibt (s. Anhang Tabelle 1), zeigen auch hier ebenso wie bei den Dichtewerten die Abweichungen in den meisten Fällen eine willkürliche Streuung. Auch die Größenordnung der Abweichungen der berechneten Molvolumina von den gefundenen ist sehr oft die gleiche wie die der Ab-

Tabelle 5

homologe Reihe	γ	α_{hR}	$D_{Z=\infty}$	a'	z
symm. Monoäther	3,990	19,79	0,8480	-0,7727	1,196
Methylketone	16,000	24,47	0,8480	-0,2876	1,480
Äthylketone	16,000	23,79	0,8480	-0,2526	1,438
Fettsäurepropylester und höhere Ester	17,974	17,03	0,8480	+0,2138	1,030
Fettsäureäthylester und Propionsäureester	17,974	16,55	0,8480	+0,2386	1,001
Fettsäuremethylester	17,974	14,87	0,8480	+0,3230	0,898
Essigsäureester	17,974	16,12	0,8480	+0,2606	0,975
Alkylglykolester	19,948	7,32	0,8480	+0,8307	0,443
Dicarbonsäuredimethylester	33,932	-3,78	0,8329	+2,2413	-0,229
Dicarbonsäurediäthylester	33,932	-0,42	0,8329	+2,0722	-0,025

weichungen der nach (1) berechneten von den gefundenen Dichtewerten. Da die Konstanten der Gleichung (9) auf den Gleichungen (4) mit den in Tabelle 4 angegebenen Bindungskonstanten basieren haben die nach Gleichung (9) berechneten Dichtewerte gegenüber den gefundenen Dichtewerten den gleichen prozentualen Fehler wie die entsprechenden Molvolumina, jedoch mit entgegengesetztem Vorzeichen. Die Einführung eines Korrektionsgliedes z in Gleichung (1), welche zur Gleichung (9) führt, ergibt also keine bessere Übereinstimmung der berechneten Werte mit den gefundenen, womit noch einmal die Benutzung der vereinfachten Gleichung (1) zur Berechnung der Dichte gerechtfertigt ist.

Auf der Grundlage der vorstehenden Überlegungen und Ergebnisse können jetzt einige Feststellungen gedeutet werden, welche bei der Untersuchung der Abhängigkeit zwischen Dichte und Kettenlänge im Kapitel 2.1.2. gemacht wurden.

1. Die Tatsache, daß Gleichung (1) erst von einer bestimmten Kettenlänge der Glieder einer homologen Reihe an anwendbar ist, ist aufgrund der Gleichungen (4) damit zu erklären, daß erst von einer bestimmten Kettenlänge an C_2-C_2-Bindungen vorhanden sind.

Als homologe Reihe ist aber aufgrund der Überlegungen dieses Kapitels eine Reihe von Verbindungen anzusehen, deren Glieder sich von dem jeweils vorangehenden Glied nur um eine C_2-C_2-Bindung unterscheiden, deren Glieder also $n \geq 1$ C_2-C_2-Bindungen besitzen. Als erstes Glied der homologen Reihe der symmetrischen Monoäther, bei denen sich die Kette in beiden Richtungen fortsetzt, ist daher nicht der Dimethyläther mit $Z = 3$, sondern erst der Dibutyläther mit $Z = 9$, als erstes Glied der Reihe der Propionsäureester nicht der Propionsäuremethylester mit $Z = 5$, sondern erst der Propionsäurebutylester mit $Z = 8$ anzusehen. Diese Definition weicht bezüglich des Anfangsgliedes einer homologen Reihe von der üblichen Definition einer homologen Reihe ab.

Bei den Paraffinen müßte Gleichung (1) theoretisch von einer Kettenlänge $Z = 4$ an erfüllt sein, sie ist es aber innerhalb gewisser Fehlergrenzen erst von $Z = 10$ an. Das ist darauf zurückzuführen, daß die Bindungskonstante V_{22} für die Berechnung des Molvolumens erst von $Z = 11$ ab annähernd konstant wird, während sie bei Verbindungen mit kleinerer Kettengliederzahl allmählich kleiner wird (vgl. S. 20).

2. Die Feststellung auf S. 13, daß z.B. in einer homologen Reihe von Caprylsäureestern die Dichtewerte der ersten Glieder, der Methyl-, Äthyl- und Propylester, nicht annähernd der Gleichung (1) genügen, ist durch das oben Gesagte hinreichend erklärt. Auch der auf S. 14 behandelte Stellungseinfluß der "Fremdgruppe" innerhalb einer Klasse von homologen Reihen auf die Neigung der $D = f(1/Z)$ - Geraden, also auf die a - Werte, wird durch diese Ausführungen begründet. In den folgenden Formelskeletten, in denen die "Fremdgruppe" in der Kohlenwasserstoffkette durch "F" symbolisiert wird, sollen die Bindungsverhältnisse noch einmal veranschaulicht werden, wie sie in der kürzeren Kettenhälfte vorliegen, welche im Verlaufe der homologen Reihe unverändert bleibt.

C_{1F}-F-C_{2F}-C_2-C_2- F in 2 - Stellung

C_1-C_{2F}-F-C_{2F}-C_2-C_2- F in 3 - Stellung

C_1-C_2-C_{2F}-F-C_{2F}-C_2-C_2- F in 4 - Stellung

C_1-C_2-C_2-C_{2F}-F-C_{2F}-C_2-C_2- F in 5 - Stellung

C_1-C_2-C_2-C_2-C_{2F}-F-C_{2F}-C_2-C_2- F in 6 - Stellung

Erst von der homologen Reihe an, bei der sich F in 5-Stellung befindet, kann theoretisch der a-Wert einen Wert annehmen, der mit dem a-Wert der homologen Reihe übereinstimmt, bei der F in der obigen Schreibweise der Formelskelette noch weiter nach rechts verlagert ist. Entspricht allerdings die Bindungskonstante V_{22F} der Bindungskonstanten V_{22}, so kann auch schon der a-Wert der homologen Reihe mit F in 4-Stellung den Grenzwert für a annehmen, wie das bei den Fettsäureestern der Fall ist.

3. Die homologen Reihen der Dicarbonsäurediester weichen in ihrem Dichte-Kettenlänge-Verhalten von dem der anderen homologen Reihen insofern ab, als $D^{20}_{Z=\infty}$ bei ihnen bei 0,833 liegt (vgl. S. 8). Dieser empirisch gefundene Wert stimmt mit dem nach Gleichung (9) gefundenen Wert überein; seine Abweichung vom $D^{20}_{Z=\infty}$- Wert der anderen homologen Reihen wird durch die höhere Bindungskonstante V_{22} bei den Dicarbonsäurediestern (vgl. Tabelle 4) bedingt. Auch bei den Dicarbonsäurediestern, bei denen im Verlaufe der homologen Reihe das Mittelstück der Kette zwischen den Carboxylgruppen wächst, können als Anfangsglieder erst die entsprechenden Adipinsäureester, bei denen im Mittelstück der Kette die erste C_2-C_2-Bindung auftritt,

-C-O-CO-C_{2co}-CO-O-C- Malonsäurediester

-C-O-CO-C_{2co}-C_{2co}-CO-O-C- Bernsteinsäurediester

-C-O-CO-C_{2co}-C_2-C_{2co}-CO-O-C- Glutarsäurediester

-C-O-CO-C_{2co}-C_2-C_2-C_{2co}-CO-O-C-Adipinsäurediester

bzw. die Glutarsäurediester angesehen werden, da der Wert für die Bindungskonstante V_{22co} ungefähr dem für die Bindungskonstante V_{22} entspricht.

2.1.4. Das Dichte-Temperatur-Verhalten in Abhängigkeit von der Kettenlänge und der Konstitution.

In Tabelle 1 auf S. 5 werden neben den D_4^{20}-Werten einiger n-Propylglykol- und n-Hexylglykolester sowie einiger n-Hexylglykol-n-alkyläther auch die Werte für D_4^{50} und die extrapolierten Werte für D_4^{100} angegeben.

Um weitere Einblicke in die Abhängigkeit zwischen Dichte und Kettenlänge zu erhalten, wurden die entweder aus der Literatur direkt entnommenen oder aus den Dichtewerten bei anderen Temperaturen extrapolierten D-Werte von Paraffinen, symmetrischen Monoäthern, Äthylketonen, Fettsäuremethyl- und -propylestern sowie die D-Werte der n-Propylglykol- und n-Hexylglykolester bei 50°C und 100°C graphisch gegen 1/Z aufgetragen (vgl. Anhang Tabelle 3 sowie Abb. 5; die graphische Darstellung der D_4^{50}-Werte gegen 1/Z ergibt ein ähnliches Bild). Dabei wurden die gleichen Resultate erzielt wie bei den D_4^{20}-Werten. Analog Gleichung (1) gelten für die Abhängigkeit der Dichte von der Kettenlänge bei 50°C und 100°C folgende Gleichungen:

$$D_4^{50} = 0{,}8325 + a_{50}/Z \tag{11}$$

$$D_4^{100} = 0{,}8065 + a_{100}/Z \tag{12}$$

Die a-Werte sind aus Tabelle 6 zu entnehmen. Sie wurden ermittelt wie auf S. 8 beschrieben.

Tabelle 6

homologe Reihe	a_{20}	a_{50}	a_{100}
Paraffine	-1,184	-1,270	-1,412
symm. Monoäther	-0,704	-0,793	-0,932
Äthylketone	-0,214	-0,282	-0,402
Fettsäuremethylester	+0,299	+0,185	-0,005
Fettsäurepropylester	+0,194	+0,081	-0,118
n-Propylglykolester	+0,824	+0,681	+0,438
n-Hexylglykolester	+0,811	+0,668	+0,421

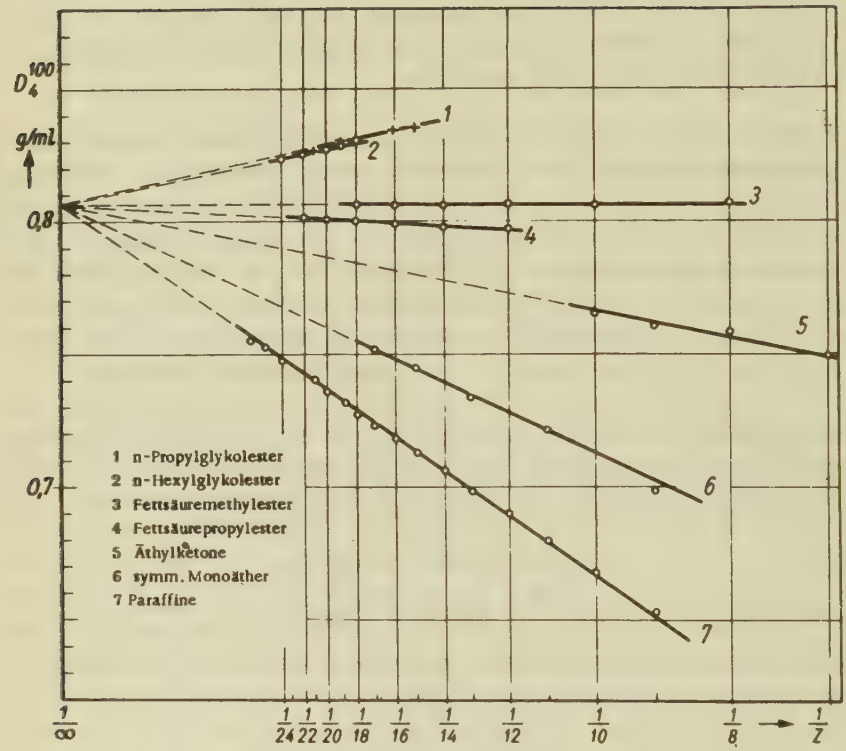


Abb. 5 Dichte bei 100 °C in Abhängigkeit vom Kehrwert der Kettengliederzahl Z

Z = Summe aller C-Atome und aller Kettensauerstoffatome

Bei den Paraffinen und in geringem Maße bei den Monoäthern sind systematische Abweichungen der nach diesen Gleichungen berechneten D-Werte von den gefundenen festzustellen, wie das auch schon bei den D_4^{20}-Werten der Paraffine beobachtet wurde (s. S. 10f); bei den anderen homologen Reihen sind die Abweichungen jedoch willkürlich.

Trägt man die D-Werte der Gleichungen (1), (11) und (12) für $1/Z = 0$ graphisch gegen die Temperatur t in °C auf, so erhält man folgende lineare Beziehung:

(13) $$D^t_{Z=\infty} = 0{,}8584 - 0{,}000518 \cdot t$$

Daraus folgt für die Abhängigkeit der Dichte von der Kettenlänge und der Temperatur in allgemeiner Form:

(14) $$D_4^t = 0{,}8584 - 0{,}000518 \cdot t + a_t/Z$$

a_t nimmt im untersuchten Temperaturbereich linear mit der Temperatur ab, kann daher bei den untersuchten homologen Reihen für eine beliebige Temperatur t leicht graphisch oder rechnerisch aus einer Gleichung 1. Grades ermittelt werden. Mit Hilfe von Gleichung (14) und dem auf diese Weise ermittelten a_t-wert kann dann unter den in Kapitel 2.1.2. genannten Voraussetzungen für jedes beliebige Glied der untersuchten homologen Reihen von einer bestimmten Kettengliederzahl Z an die Dichte bei jeder beliebigen Temperatur zwischen 20°C und 100°C rechnerisch ermittelt werden, wobei die Abweichungen der berechneten Werte von den gefundenen Werten in der Regel weniger als ± 0,1% betragen.

Die Überprüfung der Gleichung (14) an 212 der Literatur entnommenen bzw. von uns ermittelten Dichtewerten bei 20°C, 50°C und 100°C (Anhang Tabelle 1 und 3) ergab, daß die berechneten Werte in 114 Fällen (53,8%) in einem Fehlerbereich von 0 - 0,05% der gefundenen Werte lagen, in 50 Fällen (23,6%) in einem Fehlerbereich von 0,05 - 0,1%, in 19 Fällen (8,9%) in einem Fehlerbereich von 0,1 - 0,15%, und daß sie in 29 Fällen (13,7%) um mehr als 0,15% von den in der Literatur angegebenen Werten abwichen. Abweichungen der berechneten Werte um mehr als 0,1% von den

Literaturwerten dürften besonders bei höheren Gliedern der homologen Reihen teilweise darauf zurückzuführen sein, daß in der Literatur angegebene Werte oft nicht ganz zuverlässig sind, was durch die Tatsache unterstützt wird, daß von verschiedenen Autoren angegebene Werte oft um mehr als 0,1% voneinander abweichen. Die Gleichung (14) bietet in solchen Fällen die Möglichkeit, aus einer Anzahl voneinander abweichender Literaturwerte durch Vergleich mit dem berechneten Dichtewert den wahrscheinlichsten Literaturwert zu erkennen. Gleichung (14) ermöglicht weiterhin Voraussagen über das Dichte-Temperatur-Verhalten von noch nicht dargestellten Zwischengliedern der untersuchten homologen Reihen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1%.

Außerdem bietet Gleichung (14) unter den im Kapitel 2.1.2. genannten Voraussetzungen die Möglichkeit, das Dichte-Temperatur-Verhalten der Glieder solcher homologer Reihen vorauszusagen, von denen die Dichtewerte nur eines einzigen Gliedes bekannt sind. Dazu möge folgendes Beispiel dienen:

Es wurde Tetramethylenglykol-n-propyläther-capronat (Z = 15) synthetisiert; die Dichtewerte dieser Verbindung bei 20°C, 50°C und 70°C wurden ermittelt zu:

$$D_4^{20} = 0{,}9022; \quad D_4^{50} = 0{,}8774; \quad D_4^{70} = 0{,}8605; \quad \gamma = 8{,}36 \cdot 10^{-4}$$

Nach (14) ergeben sich aus diesen Werten folgende a_t-Werte für die homologe Reihe der Tetramethylenglykol-n-propyläther-ester:

$$a_{20} = 0{,}813; \qquad a_{50} = 0{,}674; \qquad a_{70} = 0{,}576$$

Mit Hilfe dieser a_t-Werte lassen sich dann z.B. die Dichtewerte des Tetramethylenglykol-n-propyläther-pelargonats (Z=18) bei 20°C, 50°C und 70°C berechnen:

$$D_4^{20} = 0{,}8932; \quad D_4^{50} = 0{,}8699; \quad D_4^{70} = 0{,}8641; \quad \gamma = 7{,}83 \cdot 10^{-4}$$

Bei der nachträglichen Synthetisierung und Untersuchung dieser Verbindung wurden folgende Werte gefunden:

$$D_4^{20} = 0{,}8937; \quad D_4^{50} = 0{,}8703; \quad D_4^{70} = 0{,}8544; \quad \gamma = 7{,}86 \cdot 10^{-4}$$

Die berechneten D-Werte weichen also im Durchschnitt um nicht mehr als 0,05% von den gefundenen Werten ab.

Für die Abhängigkeit der Ausdehnungskoeffizienten γ von der Kettenlänge im Temperaturbereich von 20°C bis 100°C, in dem die Ausdehnung praktisch linear, die Ausdehnungskoeffizienten also temperaturunabhängig sind, ergibt sich durch Differenzierung von Gleichung (14):

$$(15) \quad -\frac{d D_4^t}{d t} = \gamma = 5{,}18 \cdot 10^{-4} - \frac{1}{Z} \cdot \frac{d a_t}{d t}$$

Wie danach zu erwarten ist, werden in der graphischen Darstellung der γ-Werte (s. Anhang Tabelle 3 und Abb. 6) Geraden erhalten. Die starke Streuung mancher Werte wird oft damit zu erklären sein, daß zur γ-Wert-Bestimmung D-Werte voneinander subtrahiert werden, welche mit einem gewissen Fehler behaftet sind. Bei der Subtraktion können sich die Fehler im Extremfall aufheben oder addieren.- Alle Geraden mit Ausnahme der der Äther schneiden die Ordinate im Bereich von $\gamma_{Z=\infty} = 0{,}51$ bis $0{,}55 \cdot 10^{-3}$. was als Bestätigung der Gleichung (15) angesehen werden kann.

Aus Abb. 6 ist zu ersehen, daß die Einführung von polaren Gruppen in die Kohlenwasserstoffkette die Temperaturempfindlichkeit der Dichte erhöht. So ist der Anstieg der $\gamma = f(1/Z)$-Geraden bei den Alkylglykolestern größer als bei den Fettsäureestern, bei diesen größer als bei den Paraffinen. Außerdem nimmt der γ-Wert innerhalb einer homologen Reihe mit wachsender Kettenlänge ab. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit Beobachtungen, welche bei der Untersuchung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens in Abhängigkeit von der Kettenlänge bei verschiedenen homologen Reihen gemacht werden (vgl. Kapitel 2.3.2.1.).

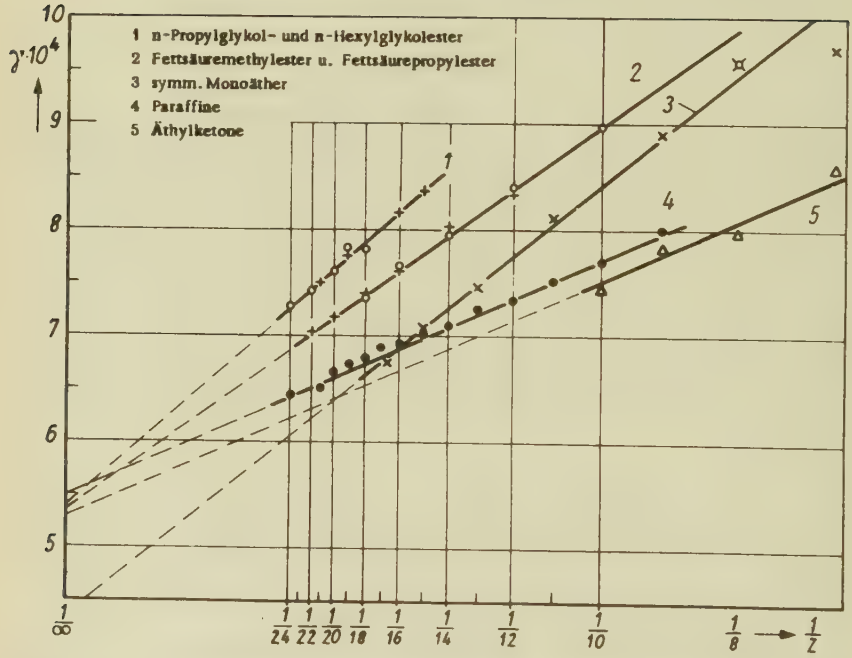


Abb. 6 **Ausdehnungskoeffizienten** γ in Abhängigkeit vom Kehrwert **der Kettengliederzahl Z**

2.1.5. Weitere Struktureinflüsse auf das Dichte-Temperatur-Verhalten von Äther-Estern.

2.1.5.1. Unverzweigte Äther-Ester.

Bei der Untersuchung der Dichte in Abhängigkeit von der Kettenlänge war festgestellt worden, daß die a-Werte solcher homologer Reihen, welche sich nur in der Stellung der "Fremdgruppe" innerhalb der Kohlenwasserstoffkette unterscheiden, kleiner werden, wenn die "Fremdgruppe" vom Ende der Kohlenwasserstoffkette weiter zur Kettenmitte verlagert wird, und daß die a-Werte verschiedener homologer Reihen innerhalb gewisser Fehlergrenzen einen konstanten Betrag annehmen, wenn sich die "Fremdgruppe" in einem bestimmten Abstand vom Kettenende befindet. An einigen Äther-Estern mit der Kettengliederzahl Z = 18 wurden diese Feststellungen, welche bisher nur auf Literaturwerten der Dichte von Fettsäureestern basierten, noch einmal experimentell untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7

Verbindung	D_4^{20}	D_4^{50}	D_4^{70}	$\gamma \cdot 10^4$
$C_2H_5\text{-O-}CH_2CH_2\text{-O-CO-}C_{11}H_{23}$	0,8956	0,8716	0,8560	7,92
$n\text{-}C_3H_7\text{-O-}CH_2CH_2\text{-O-CO-}C_{10}H_{21}$ +)	0,8938	0,8703	0,8545	7,86
$n\text{-}C_4H_9\text{-O-}CH_2CH_2\text{-O-CO-}C_9H_{19}$	0,8942			
$n\text{-}C_5H_{11}\text{-O-}CH_2CH_2\text{-O-CO-}C_8H_{17}$	0,8936	0,8700	0,8540	7,91
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-O-}CH_2CH_2\text{-O-CO-}C_7H_{15}$	0,8927	0,8696	0,8536	7,82
$n\text{-}C_3H_7\text{-O-}(CH_2)_4\text{-O-CO-}C_8H_{17}$	0,8937	0,8703	0,8544	7,86
$C_2H_5\text{-}(O\text{-}CH_2CH_2\text{-})_2\text{-O-CO-}C_8H_{17}$	0,9353	0,9111	0,8940	8,27
$C_2H_5\text{-}(O\text{-}CH_2CH_2\text{-})_3\text{-O-CO-}C_5H_{11}$	0,9799	0,9548	0,9365	8,69
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-O-}CH_2CH_2\text{-CO-O-}C_4H_9$	0,9027	0,8755	0,8579	8,95
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-O-}CH_2CH_2\text{-CO-O-}C_8H_{17}$	0,8916	0,8654	0,8491	8,46

+) berechnet nach Gleichung (14)

Bezeichnet man die Stellung des Äthylenglykolmittelstückes der Äthylenglykolätherester durch die Stellung der Äthergruppe in der Kette, so hat die Verlagerung der Äthergruppe von der 3-Stellung im Äthylglykollaurat zur 4-Stellung im Propylglykolundekanat eine starke Abnahme der Dichte zur Folge. Dagegen bewirkt eine weitere Verlagerung der Äthergruppe zur Mitte der Kette hin nur noch eine wesentlich geringere Erniedrigung der Dichte. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der vergleichenden Betrachtung der a-Werte von Fettsäureestern in Abhängigkeit von der Stellung der "Fremdgruppe" (s. S. 14) sowie mit den von den unterschiedlichen Bindungsverhältnissen ausgehenden Überlegungen (s. S. 25) ist also ein Stellungseinfluß der "Fremdgruppe" auf die Dichte praktisch zu vernachlässigen, wenn sich die "Fremdgruppe" um mehr als drei Positionen vom kürzeren Ende der Kohlenwasserstoffkette entfernt befindet. Das zeigt auch ein Vergleich der Dichtewerte von n-Amylglykolpelargonat und Tetramethylenglykol-n-propyläther-pelargonat (Tabelle 7). Hier hat die Verlagerung der Äthergruppe von der 6-Stellung im n-Amylglykolpelargonat zur 4-Stellung im Tetramethylenglykol-n-propyläther-pelargonat nur eine äußerst geringfügige Erhöhung der Dichtewerte zur Folge.

Analoge Feststellungen werden auch bei der Untersuchung des Stellungseinflusses der "Fremdgruppe" auf andere physikalische Eigenschaften gemacht (Oberflächenspannung vgl. Tabelle 10, Viskosität vgl. Tabelle 13, Brechungsindices vgl. Tabelle 19).

Ein Einfluß der Stellung der "Fremdgruppe" auf die Größe des Ausdehnungskoeffizienten γ ist aus den in Tabelle 7 angegebenen Werten nicht erkennbar, da wegen der Differenzbildung bei der Ermittlung von γ die gefundenen Werte mit einem Fehler von $\pm 1\%$ behaftet sein dürften.

Die Auswirkung des Einbaus weiterer polarer Gruppen in die Kohlenwasserstoffkette auf die physikalischen Eigenschaften wurde durch Darstellung von Äthyldiglykolpelargonat und Äthyltriglykolcapronat (jeweils $Z = 18$) untersucht. Die in Tabelle 7 aufgeführten Ergebnisse der Dichtemessungen zeigen, daß der

Einbau von weiteren Äthergruppen in die Kohlenwasserstoffkette bei Konstanthaltung der Kettengliederzahl eine Erhöhung der Dichte und auch der Temperaturempfindlichkeit der Dichte bewirkt, wie das nach den Ergebnissen der Untersuchung des Dichte-Temperatur-Verhaltens in verschiedenen homologen Reihen (Kapitel 2.1.4.) zu erwarten war.

Abschließend war im Rahmen der Untersuchungen der Struktureinflüsse auf die physikalischen Eigenschaften von unverzweigten Äther-Estern noch der Einfluß der Ausrichtung der Carboxylgruppe in der Kette von Interesse:

$$R\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}R$$
$$\text{oder}\quad R\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}CO\text{-}O\text{-}R$$

Es stehen für diese vergleichenden Untersuchungen in der Literatur die Dichtewerte einer Reihe von Derivaten der ß-Oxypropionsäure bei 20°C zur Verfügung [22]. Außerdem wurden zwei Ester der ß-n-Hexyloxypropionsäure dargestellt (vgl. Tabelle 7 und 8)

In Tabelle 8 werden die Literaturwerte einiger ß-Alkoxypropionsäureester für D_4^{20} aufgeführt. Diesen Werten werden die D_4^{20}-Werte der Äthylenglykolätherester gleicher Kettenlänge gegenübergestellt. Sie wurden teilweise nach Gleichung (14) unter Benutzung des a-Wertes für n-Hexylglykolester berechnet. Diese Verfahrensweise war gerechtfertigt, nachdem in diesem Kapitel gezeigt wurde, daß der Einfluß der Stellung des Äthylenglykolmittelteils in den Äthylenglykolätherestern auf die Dichte von einer bestimmten Entfernung vom Ende der Kette an vernachlässigt werden kann.

Es ist klar zu ersehen, daß die berechneten bzw. gefundenen Werte für die n-Alkylglykolester teils geringfügig größer, teils geringfügig kleiner sind als die für die ß-Alkoxypropionsäureester gefundenen Werte. Es liegt also eine willkürliche Streuung der Werte vor, woraus zu schließen ist, daß ein Einfluß der Ausrichtung der Carboxylgruppe in der Kette auf die Dichte der Verbindung nicht vorhanden ist.

Tabelle 8

R-O-CH_2CH_2-CO-O-R' R	R'	D_4^{20} gef.	R-O-CH_2CH_2-O-CO-R' R	R'	D_4^{20} ber.
C_4H_9-	C_4H_9-	0,9103	C_4H_9-	C_4H_9-	0,9104
C_5H_{11}-	C_5H_{11}-	0,9027	C_5H_{11}-	C_5H_{11}-	0,9021
C_6H_{13}-	C_6H_{13}-	0,8940	C_6H_{13}-	C_6H_{13}-	0,8957
C_8H_{17}-	C_8H_{17}-	0,8868	C_8H_{17}-	C_8H_{17}-	0,8866
$C_{10}H_{21}$-	$C_{10}H_{21}$-	0,8797	$C_{10}H_{21}$-	$C_{10}H_{21}$-	0,8804
C_6H_{13}-	C_4H_9-	0,9027	C_6H_{13}-	C_4H_9-	0,9021
C_6H_{13}-	C_8H_{17}-	0,8916	C_6H_{13}-	C_8H_{17}-	0,8911 +)

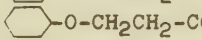
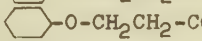
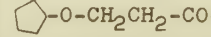
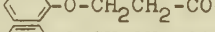
+) Dieser Wert wurde ermittelt

2.1.5.2. Äther-Ester mit cycloaliphatischen und aromatischen Substituenten.

Bei der Untersuchung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens von Äthylenglykoldiäthern wurde festgestellt, daß der Ersatz des n-Hexylrestes in n-Hexylglykoläthern durch die Cyclohexylgruppe bzw. durch aromatische Substituenten eine Viskositätssteigerung zur Folge hat [3].

Der Vergleich der Dichte einiger von uns synthetisierter ß-Cyclohexyloxypropionsäureester, ß-Cyclopentyloxypropionsäureester, ß-Phenoxypropionsäureester und ß-Benzyloxypropionsäureester (s. Tabelle 9, Spalte A) mit den nach Gleichung (14) berechneten bzw. gefundenen Werten für die entsprechenden n-Alkoxypropionsäureester (in Tabelle 9 unter Spalte B zum Vergleich angegeben) zeigt deutlich auch die Dichtesteigerung bei Einführung eines cyclischen Substituenten. Der dichteerhöhende Einfluß wächst dabei in folgender Reihenfolge der cyclischen Substituenten: Cyclopentyl-< Cyclohexyl-< Benzyl-< Phenylgruppe. Bei einer bestimmten Verbindung mit cyclischem Substituenten ist die prozentuale Erhöhung der Dichte gegenüber der Dichte der geradkettigen Verbindung gleicher Kettenlänge nicht sehr stark abhängig von der Temperatur, was aus dem nur geringfügigen Ansteigen der Quotienten A/B aus der Dichte der cyclischen und der geradkettigen Verbindung mit der Temperatur folgt (Tabelle 9). Diese Quotienten werden innerhalb einer homologen Reihe mit zunehmender Kettenlänge kleiner, da der Einfluß des cyclischen Substituenten auf die physikalischen Eigenschaften mit zunehmender Kettenlänge der Verbindung geringer wird.

Tabelle 9

Verbindung	D_4^{20}		A/B	D_4^{50}		A/B	D_4^{70}		A/B	$\gamma \cdot 10^4$ (A)
	A	B^{++}		A	B^{++}		A	B^{++}		
	0,9921	0,9114$^+$	1,089	0,9634	0,8813$^+$	1,092	0,9450	0,8625$^+$	1,095	9,44
	0,9677	0,9027	1,072	0,9420	0,8755	1,076	0,9247	0,8579	1,078	8,61
	0,9538	0,8965$^+$	1,064	0,9297	0,8699$^+$	1,069	0,9130	0,8530$^+$	1,070	8,16
	0,9390	0,8916	1,053	0,9160	0,8654	1,058	0,9000	0,8491	1,060	7,80
	0,9285	0,8873$^+$	1,046	0,9059	0,8627$^+$	1,051	0,8902	0,8471$^+$	1,051	7,69
	0,9681	0,9069$^+$	1,067	0,9418	0,8778$^+$	1,073	0,9238	0,8596$^+$	1,074	8,87
	0,9405	0,8938$^+$	1,052	0,9161	0,8718$^+$	1,051	0,8999	0,8513$^+$	1,057	8,13
	1,0740	0,9114$^+$	1,178	1,0459	0,8813$^+$	1,187	1,0265	0,8625$^+$	1,190	9,51
	1,0340	0,9027	1,145	1,0068	0,8755	1,150	0,9889	0,8579	1,153	8,92
	1,0021	0,8938$^+$	1,121	0,9763	0,8718$^+$	1,119	0,9590	0,8513$^+$	1,127	8,62

$^{++}$ Werte für die entsprechenden geradkettigen Verbindungen

$^+$ nach Gleichung (14) berechnet

2.2. Die Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Kettenlänge und der Konstitution.

2.2.1. Allgemeine Überlegungen.

Wie Größe und Art der zwischenmolekularen Kräfte im Zusammenwirken mit der thermischen Molekülbewegung die in der Dichte der Flüssigkeiten zum Ausdruck kommende optimale Raumerfüllung der Flüssigkeitsmoleküle bedingen, so sind die zwischenmolekularen Kräfte auch verantwortlich für das Verhalten der Flüssigkeiten an Grenzflächen. Während sich die im Innern einer Flüssigkeit zwischen einem Molekül und den unmittelbar benachbarten Molekülen wirkenden zwischenmolekularen Kräfte gegenseitig aufheben, so daß das einzelne Molekül zwar allseitig einem Druck, nicht aber einer ponderomotorischen Kraft ausgesetzt ist [23], sind oberflächennahe Moleküle nicht mehr von allen Seiten in gleicher Stärke der Wirkung zwischenmolekularer Kräfte unterworfen, sie erfahren vielmehr einen einseitig in das Innere der Flussigkeit gerichteten Zug, welcher sich in der Oberflächenspannung σ der Flüssigkeiten äußert.

Die Oberflächenspannung sinkt wie die Dichte in bestimmten, allerdings kleineren Temperaturbereichen annähernd linear mit steigender Temperatur. Es lag nun nahe zu untersuchen, ob auch bei der Oberflächenspannung in homologen Reihen ähnliche Gesetzmäßigkeiten der Abhängigkeit zwischen σ und der Kettenlänge bestehen. Den Ausgangspunkt für die Untersuchungen bildete die von McLEOD [23)24)] empirisch gefundene annähernde Unabhängigkeit des Quotienten aus der Oberflächenspannung und der 4. Potenz der Dichte von organischen Flüssigkeiten bzw. der von SUGDEN [25)] definierte Parachor

$$P = \frac{\sigma^{1/4}}{D_{fl.} - D_{d.}} \cdot M \qquad (16)$$

welcher additiv aus Atomparachoren und Bindungsinkrementen berechnet werden kann. Danach war anzunehmen, daß für die Glieder einer homologen Reihe eine einfache Beziehung zwi-

schen $\sigma^{1/4}$ und dem Kehrwert der Kettengliederzahl Z besteht. In den nachfolgenden Kapiteln wird gezeigt, daß eine solche Abhängigkeit tatsächlich zu finden ist.

2.2.2. Versuchsergebnisse an homologen Reihen von n-Propylglykol- und n-Hexylglykolfettsäureestern sowie einigen anderen Äther-Estern.

In Tabelle 10 werden die experimentell (vgl. Kapitel 4.2.2.) ermittelten Werte der Oberflächenspannung σ bei 20°C, 50°C und 70°C für einige Glieder der homologen Reihen von n-Propylglykol- und n-Hexylglykolfettsäureestern sowie für einige weitere geradkettige Äther-Ester mit der Kettengliederzahl Z = 18 angegeben. Außerdem werden die Parachore $\overline{P}_{ges.}$ (Mittelwerte aus den bei den drei Temperaturen gefundenen Einzelwerten) angegeben und mit den additiv aus Atomparachoren berechneten Werten $P_{ber.}$ verglichen.

Wie bei der Dichte (s. S. 34) äußert sich auch bei der Oberflächenspannung die Verlagerung des Äthylenglykolmittelteils vom Kettenende im Äthylglykollaurat (Z = 18) in Richtung auf die Kettenmitte im n-Hexylglykolcaprylat (Z ebenfalls = 18) in einer Erniedrigung von σ. Der Einbau weiterer Äthergruppen unter Konstanthaltung von Z hat eine erhebliche Erhöhung der Oberflächenspannung zur Folge, wie das auch bei der Dichte beobachtet werden konnte.

Nach der graphischen Darstellung von $\sigma^{1/4}$ gegen 1/Z (Abb. 7 und 8) gilt innerhalb einer homologen Reihe für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Kettenlänge der Verbindung die allgemeine Beziehung

$$\sigma_t^{1/4} = \sigma_{t,Z=\infty}^{1/4} + \alpha_t/Z \qquad (17)$$

Die Werte für $\sigma_{t,Z=\infty}^{1/4}$ und α_t sind der Tabelle 11 des nachfolgenden Kapitels 2.2.3. zu entnehmen. Die nach dieser Gleichung berechneten σ-Werte weichen von den gefundenen in der Regel um nicht mehr als $\pm$ 0,5% ab.

Tabelle 10

Verbindung	σ in dyn/cm bei 20°C	50°C	70°C	$\frac{d\sigma}{dt} \cdot 10^2$	$P_{gef.}$	$P_{ber.}$
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_7H_{15}$	29,6	26,7	24,6	10,1	595,9	594,6
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_8H_{17}$	29,8	26,8	24,9	9,8	634,9	634,6
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_9H_{19}$	30,0	27,2	25,3	9,4	674,2	674,6
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{11}H_{23}$	30,5	27,7	25,8	9,4	756,5	754,6
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{13}H_{27}$	30,8	28,0	26,0	9,6	836,2	834,6
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_7H_{15}$	30,0	27,1	25,2	9,6	714,3	714,6
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_8H_{17}$	30,1	27,3	25,5	9,2	754,2	754,6
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_9H_{19}$	30,2	27,4	24,8+	9,0	794,5	794,6
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{11}H_{23}$	30,8	28,0	26,2	9,2	875,2	874,6
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{13}H_{27}$	31,2	28,3	25,6+	9,3	956,1	954,6
$C_2H_5\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{11}H_{23}$	30,4	27,4	25,6	9,5	715,0	714,6
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{10}H_{21}$ ++	30,3	27,4	25,5			
$n\text{-}C_4H_9\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_9H_{19}$	30,0	27,4	25,4	8,8	712,3	714,6
$n\text{-}C_5H_{11}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_8H_{17}$	30,1	27,4	25,2	9,9	714,8	714,6
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_7H_{15}$	30,0	27,1	25,2	9,6	714,3	714,6
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_8H_{17}$	30,1	27,3	25,3	9,6	714,7	714,6
$C_2H_5\text{-}(O\text{-}CH_2CH_2\text{-})_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_8H_{17}$	31,0	28,2	26,2	9,6	693,7	694,4
$C_2H_5\text{-}(O\text{-}CH_2CH_2\text{-})_3\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_5H_{11}$	32,2	29,2	27,3	9,8	673,3	674,2

+ bei 80°C ++ nach Gleichung (17) berechnet

2.2.3. Untersuchung der Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Kettenlänge bei Paraffinen, Äthern, Fettsäuremethylestern und Dicarbonsäuredimethylestern an Hand von Literaturwerten.

In der Literatur liegen zur Zeit zuverlässige Meßwerte für die Oberflächenspannung von Paraffinen bis zum Eikosan in einem größeren Temperaturbereich vor [10]. Weiter stehen auch Meßwerte für eine genügende Anzahl von symmetrischen Monoäthern, von Fettsäuremethylestern sowie Dicarbonsäuredimethylestern in einem Temperaturbereich von etwa 10 - 20°C bis 85 - 90°C zur Verfügung [7]. Für eine vergleichende graphische Darstellung der $\sigma^{1/4}$- Werte gegen 1/Z mußten die in der Literatur für willkürliche Temperaturen angegebenen σ-Werte auf Vergleichstemperaturen umgerechnet werden. Als Vergleichstemperaturen wurden 20°C, 50°C und 70°C gewählt.

In den Abbildungen 7 und 8 werden die $\sigma^{1/4}$- Werte bei 20°C und 70°C graphisch gegen 1/Z dargestellt. Die graphische Darstellung der $\sigma^{1/4}$- Werte bei 50°C ergibt ein ähnliches Bild. Es ist zu erkennen, daß die Gleichung

$$\sigma_t^{1/4} = \sigma_{t,Z=\infty}^{1/4} + \alpha_t/Z \qquad (17)$$

für die untersuchten homologen Reihen innerhalb eines Streubereichs der Einzelwerte von etwa ± 0,5% ziemlich gut erfüllt ist. Die nach (17) berechneten σ-Werte sind in der Tabelle 4 des Anhangs im Vergleich mit den der Literatur entnommenen bzw. aus Literaturwerten extrapolierten Meßwerten aufgeführt. Die $\sigma_{t,Z=\infty}^{1/4}$ - Werte für die untersuchten homologen Reihen (s. Tabelle 11) wurden graphisch ermittelt, α_t wurde für jedes Glied einer homologen Reihe aus $\sigma_{t,Z=\infty}^{1/4}$, Z sowie dem zugehörigen Literaturwert für $\sigma^{1/4}$ gesondert berechnet und in Tabelle 11 als Mittelwert aus den Einzelwerten für α_t angegeben.

Eine gewisse Systematik der Abweichungen $\Delta\sigma$ der berechneten σ-Werte von den Literaturwerten in Abhängigkeit von Z (vgl. Abb. 9) ist nur bei den Paraffinen zu beobachten, wie das

auch schon bei den nach Gleichung (1) berechneten D-Werten für Paraffine festgestellt wurde (s. S. 11). Nur bei den Paraffinen, nicht aber bei den anderen untersuchten homologen Reihen, bei denen die Abweichungen $\Delta\sigma$ der berechneten σ-Werte von den Literaturwerten willkürlich sind, wäre also die Einführung einer Korrekturgröße z in Gleichung (17) sinnvoll (vgl. Gleichung (3)). Bei den Fettsäuremethylestern ist die willkürliche Abweichung der nach (17) berechneten Werte von den Literaturwerten besonders auffällig und als Beweis für die Unzuverlässigkeit einiger dieser Literaturwerte anzusehen. Mit Ausnahme der σ-Werte der Fettsäuremethylester weichen die nach (17) berechneten Werte in den meisten Fällen um weniger als $\pm 0{,}5\%$ von den Literaturwerten ab. Dieser Bereich muß aber in Anbetracht der starken Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur und von der Reinheit der Verbindung als Fehlergrenze der Messungen angesehen werden.

Anders als bei der graphischen Darstellung der Dichtewerte gegen 1/Z wird bei der graphischen Darstellung von $\sigma^{1/4}$ gegen 1/Z kein gemeinsamer Schnittpunkt aller Geraden erhalten. Die $\sigma^{1/4}_{t,Z=\infty}$-Werte für die verschiedenen homologen Reihen weichen aber nicht sehr voneinander ab (vgl. Tabelle 11). Die stärksten Abweichungen von den anderen Werten weisen nur die $\sigma^{1/4}_{t,Z=\infty}$-Werte der Dicarbonsäuredimethylester auf. Das entspricht dem Ergebnis bei der graphischen Darstellung der Dichte gegen 1/Z (vgl. S. 8).

Die Temperaturabhängigkeit des Grenzwertes der Oberflächenspannung für $Z = \infty$ läßt sich im untersuchten Temperaturbereich mit brauchbarer Annäherung darstellen durch

$$\sigma^{t}_{Z=\infty} = \sigma^{o}_{Z=\infty} - b \cdot t \qquad (18)$$

Die Werte für $\sigma^{o}_{Z=\infty}$ und b sind der Tabelle 11 zu entnehmen.

Auch die α_t-Werte der Gleichung (17) werden mit steigender Temperatur kleiner, und zwar gilt ebenso wie für die Steigungsfaktoren a_t der Gleichung (14) folgende Gleichung 1.

Tabelle 11

homologe Reihe	T = 20°C			T = 50°C			T = 70°C				
	$\sigma^{1/4}_{Z=\infty}$	$\sigma_{Z=\infty}$	α	$\sigma^{1/4}_{Z=\infty}$	$\sigma_{Z=\infty}$	α	$\sigma^{1/4}_{Z=\infty}$	$\sigma_{Z=\infty}$	α	$\sigma^{0}_{Z=\infty}$	b
Paraffine	2,424	34,53	-2,116	2,390	32,61	-2,464	2,367	31,39	-2,707	35,78	+0,063
symm. Äther	2,416	34,06	-2,042	2,384	32,29	-2,416	2,360	31,02	-2,662	35,30	+0,061
n-Hexylglykolester	2,428	34,75	-1,608	2,386	32,41	-1,912	2,356	30,81	-2,087	36,33	+0,079
n-Propylglykolester	2,425	34,57	-1,423	2,384	32,29	-1,717	2,356	30,81	-1,960	36,06	+0,075
Fettsäuremethylester	2,422	34,41	-1,273	2,385	32,34	-1,537	2,360	31,02	-1,741	35,75	+0,068
Dicarbonsäuredimethylester	2,404	33,40	+0,442	2,350	30,50	+0,389	2,313	28,62	+0,337	35,38	+0,098

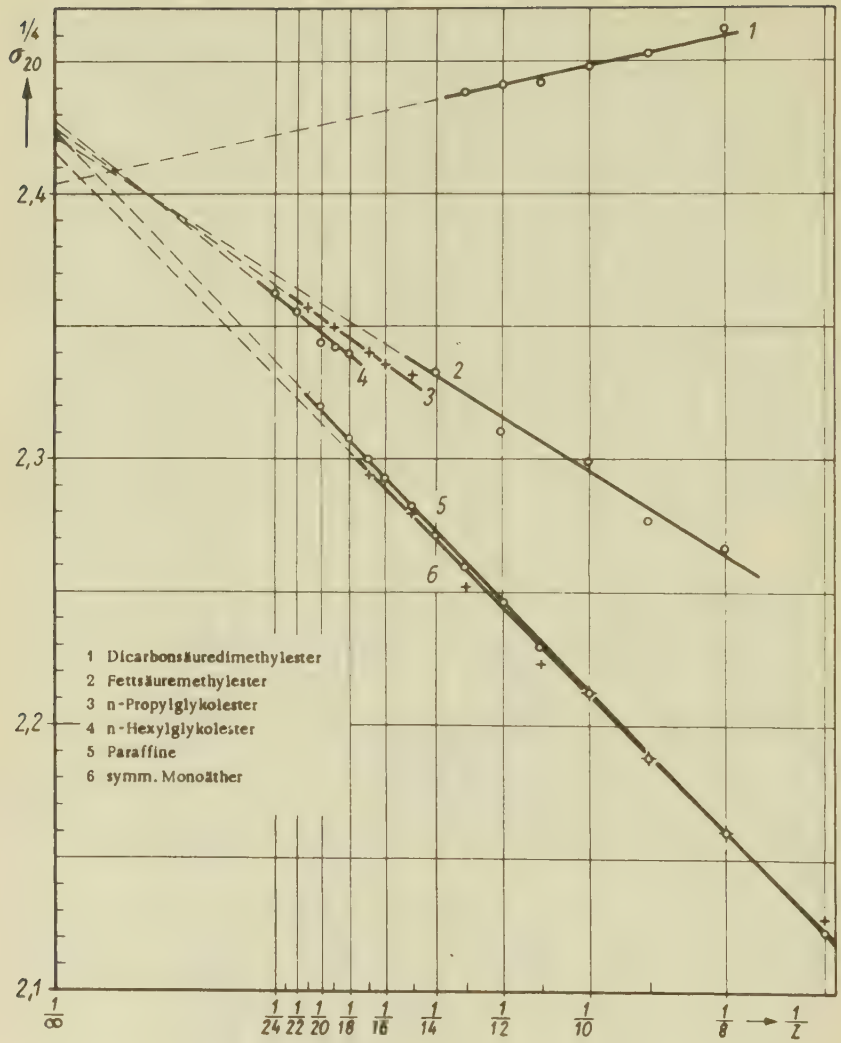


Abb. 7 $\sigma^{1/4}$ bei 20 °C in Abhängigkeit vom Kehrwert der Kettengliederzahl Z

Z = Summe aller C-Atome und aller Kettensauerstoffatome

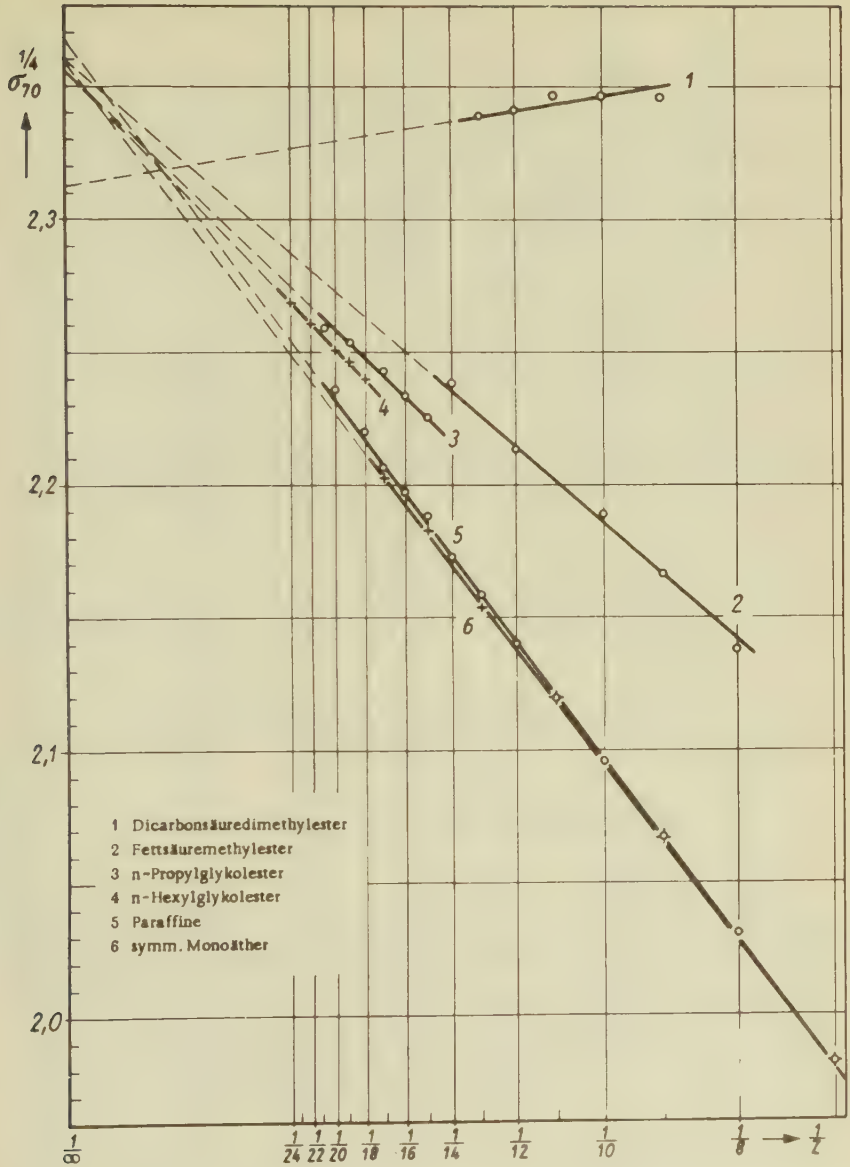


Abb. 8 $\sigma^{1/4}$ bei 70 °C in Abhängigkeit vom Kehrwert der Kettengliederzahl Z

Z = Summe aller C-Atome und aller Kettensauerstoffatome

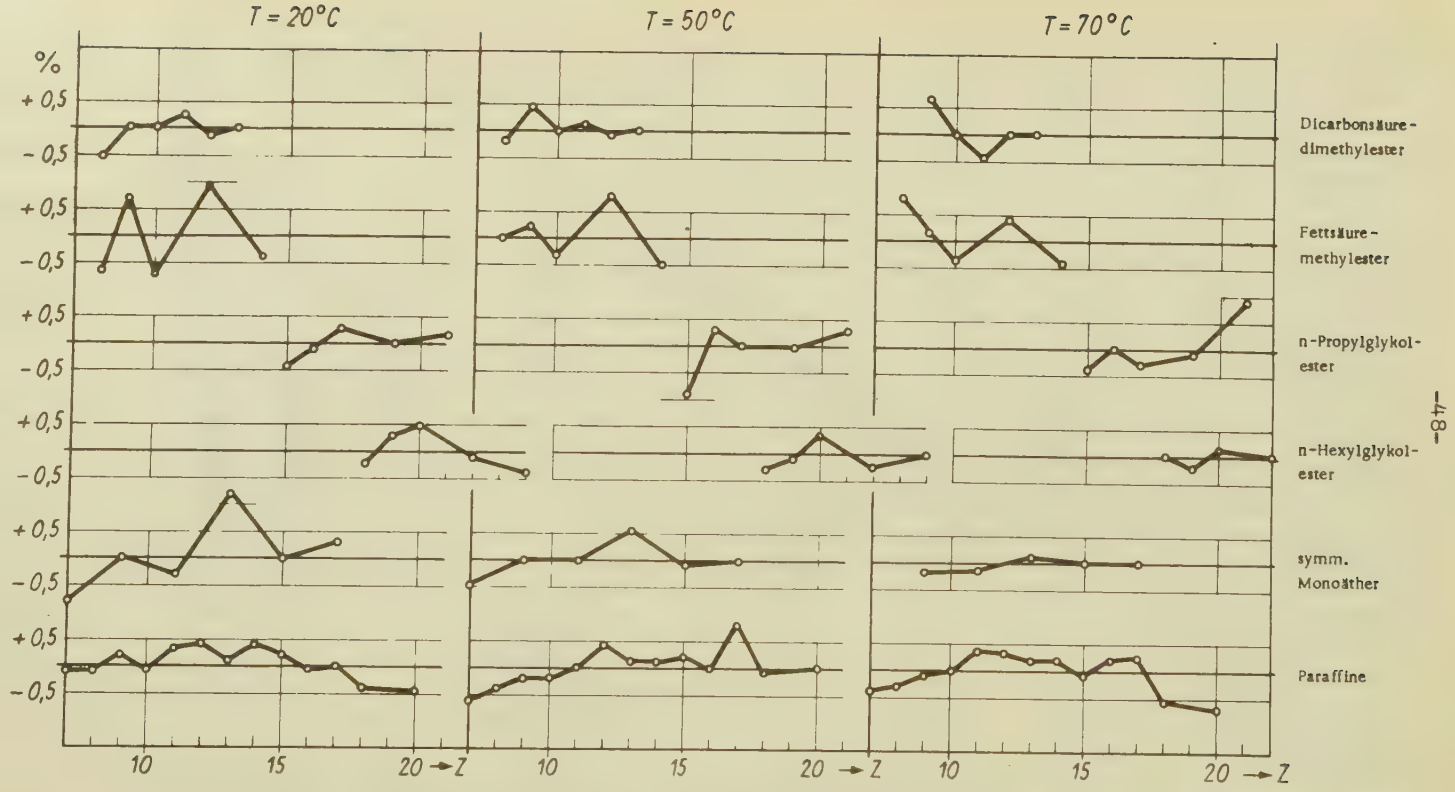


Abb. 9 Abweichungen der nach Gleichung (17) berechneten von den gefundenen Werten für die Oberflächenspannung σ bei 3 Temperaturen

Grades:

(19) $$\alpha_t = \alpha_o - b \cdot t$$

Gleichung (17) kann dann wie folgt allgemeiner formuliert werden:

(20) $$\sigma_t^{1/4} = (\sigma^o_{Z=\infty} - b \cdot t)^{1/4} + \frac{\alpha_o - b \cdot t}{Z}$$

Die Potenzierung von (17) ergibt für σ_t:

(21) $$\sigma_t = \sigma_{t,Z=\infty} + 4\,\sigma_{t,Z=\infty}^{3/4} \cdot \frac{\alpha_t}{Z} + 6\,\sigma_{t,Z=\infty}^{1/2} \cdot \frac{\alpha_t^2}{Z^2} + 4\,\sigma_{t,Z=\infty}^{1/4} \cdot \frac{\alpha_t^3}{Z^3} + \frac{\alpha_t^4}{Z^4}$$

Durch Differenzierung nach d t erhält man für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung in einer homologen Reihe in Abhängigkeit von der Kettenlänge:

(22) $$\frac{d\sigma}{dt} = -b - \frac{3\alpha_t \cdot b + 4\,\sigma_{t,Z=\infty}^{1/4} \cdot \beta}{Z \cdot \sigma_{t,Z=\infty}^{1/4}} - \frac{3\alpha_t^2 \cdot b + 12\,\sigma_{t,Z=\infty}^{1/2}(\alpha_o \cdot \beta - \beta^2 \cdot t)}{Z^2 \cdot \sigma_{t,Z=\infty}^{1/2}} -$$

$$\frac{\alpha_t^3 \cdot b - 12\,\sigma_{t,Z=\infty}^{3/4}(\alpha_o^2 \cdot \beta - 2\alpha_o \cdot \beta^2 \cdot t + \beta^3 \cdot t^2)}{Z^3 \cdot \sigma_{t,Z=\infty}^{3/4}} -$$

$$4 \cdot \frac{\alpha_o^3 \cdot \beta - 3\alpha_o^2 \cdot \beta^2 \cdot t + 3\alpha_o \cdot \beta^3 \cdot t^2 - \beta^4 \cdot t^3}{Z^4}$$

Während sich die Ausdehnungskoeffizienten $\gamma = -\,d\,D/d\,t$ in sehr guter Näherung als lineare Funktion von $1/Z$ darstellen ließen (vgl. Gleichung (15) auf S. 51), folgt aus (22), daß $d\,\sigma/dt$ nicht mehr linear von $1/Z$ abhängig ist, da die Quotienten mit Z^2 und Z^3 im Nenner nicht vernachlässigt werden dürfen. Für $Z = \infty$ folgt nach (22) für $d\,\sigma/dt$:

(23) $$\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_{Z=\infty} = -b$$

K.L. WOLF [26] gibt an, daß der Temperaturgradient $d\,\sigma/d\,t$ in homologen Reihen organischer Verbindungen von Paraffinen und

endständig einfach substituierten Kohlenwasserstoffen (zitiert werden n-Amine, Fettsäuren und Nitrile) mit wachsender Kettenlänge unabhängig von der Art der funktionellen Gruppe einem gleichen Grenzwert von etwa 0,07 zustrebt. Dieser Wert steht mit den von uns gefundenen Werten für b (Tabelle 11), welche zwischen 0,06 und 0,08 liegen, in Einklang.

Aus Gleichung (22) folgt, daß $d\sigma/dt$ nicht temperaturunabhängig ist. Der absolute Zahlenwert des Temperaturgradienten ist vielmehr um so größer, je niedriger die Temperatur liegt. Angaben der Oberflächenspannung von Paraffinen [10] in einem breiten Temperaturbereich, aus denen sich die Temperaturgradienten $d\sigma/dt$ in Abhängigkeit von der Temperatur berechnen lassen, bestätigen diese Feststellungen. In der Tabelle 5 des Anhangs werden die nach (22) für Paraffine von $C_{10}H_{22}$ bis $C_{20}H_{42}$ bei drei Temperaturen berechneten $d\sigma/dt$-Werte den aus Literaturwerten ermittelten Werten gegenübergestellt.

Auch K.L. WOLF [26] erwähnt, daß im Gegensatz zu der Beziehung

(24) $\sigma = k_1((T_K - \tau) - T)$; T_K = kritische Temperatur

für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Temperatur oft auch schon in größerem Abstand von der kritischen Temperatur deutliche Abweichungen der (σ,T)-Kurven von der Linearität auftreten. Gleichung (24) ist daher nur als brauchbare Näherungsgleichung anzusehen.

In Tabelle 4 des Anhangs werden für die Temperaturgradienten der Oberflächenspannung die Mittelwerte der Temperaturgradienten zwischen 20°C und 80°C angegeben. Diese lassen sich unter Zugrundelegung der Gleichung (21) nach folgendem Differenzenquotienten berechnen:

$$(25)\quad \frac{\Delta\sigma}{\Delta t} = \frac{1}{t_1 - t_2} \cdot \Big[-b + 4 \left(\sigma^{3/4}_{t_1, Z=\infty} \cdot \frac{\alpha_t}{Z}1 - \sigma^{3/4}_{t_2, Z=\infty} \cdot \frac{\alpha_t}{Z}2 \right) +$$

$$6 \left(\sigma^{1/2}_{t_1, Z=\infty} \cdot \left(\frac{\alpha_t}{Z}1\right)^2 - \sigma^{1/2}_{t_2, Z=\infty} \cdot \left(\frac{\alpha_t}{Z}2\right)^2 \right) +$$

$$4 \left(\sigma^{1/4}_{t_1, Z=\infty} \cdot \left(\frac{\alpha_t}{Z}1\right)^3 - \sigma^{1/4}_{t_2, Z=\infty} \cdot \left(\frac{\alpha_t}{Z}2\right)^3 \right) +$$

$$\left(\frac{\alpha_t}{Z}1\right)^4 - \left(\frac{\alpha_t}{Z}2\right)^4 \Big] \; ; \qquad t_1 > t_2$$

2.3. Die Viskosität in Abhängigkeit von der Kettenlänge und der Konstitution.

2.3.1. Allgemeine Überlegungen.

Als Ausgangspunkt für die Untersuchung der Viskosität von Äther-Estern in Abhängigkeit von der Temperatur, der Kettenlänge und der Konstitution diente die schon früher [3] bei der Untersuchung von Äthylenglykoldiäthern benutzte Arbeitshypothese, nach welcher die Viskositätsänderungen durch Änderungen der Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen interpretiert werden. In Ergänzung dieser Arbeiten wollten wir jetzt den Einfluß der Carboxylgruppe in der Kette auf das Viskositäts-Temperatur-Verhalten (ν-T-Verhalten) untersuchen. Die von uns synthetisierten Äther-Ester wurden in Analogie zu der oben zitierten Arbeit so ausgewählt, daß ihre kinematischen Viskositäten im Temperaturbereich von 20°C bis 90°C zwischen 1 cSt und 15 cSt lagen.

Für die Auswertung der Viskositäten wurde die Formel von UMSTÄTTER [4]

$$\text{arc sinh } \ln \nu = a - n \cdot \ln T \tag{26}$$

in der folgenden modifizierten Form [2] herangezogen:

$$\log \operatorname{tg} \frac{90^\circ + \operatorname{arc\,tg} \ln \nu}{2} = f(\nu) = n \cdot \log \frac{T}{T_1} \tag{27}$$

T_1 stellt diejenige Temperatur dar, bei der $\nu = 1$ cSt ist.

Durch Differentiation folgt aus (26) für den Temperaturgradienten der Viskosität [27]:

$$\frac{d\nu}{dT} = \frac{\nu \cdot n}{T} \sqrt{(\ln \nu)^2 + 1} \tag{28}$$

Daraus folgt, daß alle Stoffe bei hohen Temperaturen und niedrigen Viskositäten eine kleinere Temperaturempfindlichkeit der Viskosität besitzen.

Weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war es, in Ergänzung zu den Untersuchungen der Dichte und der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Temperatur, der Kettenlänge und der

Konstitution festzustellen, ob ähnliche Beziehungen wie bei der Dichte und der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Kettenlänge auch bei der Viskosität bestehen. Außerdem wollten wir untersuchen, ob sich die bei der Dichte gefundenen Gesetzmäßigkeiten mit den Ergebnissen der Messungen der kinematischen Viskosität in Beziehung setzen lassen. Die Beziehungen zwischen dem Brechungsindex und der Dichte sowie der Oberflächenspannung und der Dichte sind ja allgemein bekannt und werden vielfach zur Konstitutionsbestätigung bei neuen Verbindungen herangezogen:

(29) $$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{D}$$

(30) $$P = \sigma^{1/4} \cdot \frac{M}{D}$$

Von SOUDERS [28] wird eine an 117 organischen Flüssigkeiten überprüfte Beziehung zwischen der dynamischen Viskosität η in mP und der Dichte angegeben:

(31) $$\log(\log \eta) = m \cdot D - 2{,}9$$

In dieser Gleichung ist m eine für jede Flüssigkeit charakteristische Konstante und wird durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht M zu einer konstitutiven Eigenschaft I:

(32) $$I = m \cdot M$$

Aus (31) und (32) folgt:

(33) $$I = (\log(\log \eta) + 2{,}9) \cdot \frac{M}{D}$$

Wie die Gleichungen (29) und (30) enthält auch diese Beziehung den Faktor M/D. I kann wie der Parachor und die Molrefraktion aus Atom- und Strukturkonstanten berechnet werden. Dabei weichen nach SOUDERS die berechneten Werte um weniger als 1% von den beobachteten Werten ab. Es werden die Konstanten für die CH_2-, -O-, OH-, COO-, COOH- und die NO_2-Gruppe sowie für Stickstoff und die Halogene angegeben.

LAGEMANN [29] stellte fest, daß bei einer funktionellen ver-

knüpfung von I mit der Molrefraktion R_M nach

(34) $$I = a \cdot R_M + b$$

der Anstieg a und damit unter Vernachlässigung von b der Quotient aus I und R_M bei allen Verbindungen fast identisch ist und um 12 liegt. I und damit die Viskosität einer Verbindung kann danach also berechnet werden, wenn Brechungsindex und Dichte der Verbindung bekannt sind.

Schon früher untersuchten DUNSTAN und THOLE [30] an einer Reihe relativ niedrig molekularer Verbindungen eine Beziehung zwischen der dynamischen Viskosität und dem Molekulargewicht der Form

(35) $$\log(\eta \cdot 10^5) = a \cdot M + b$$

zum Zwecke der Berechnung der Viskosität bei 20°C aus additiven Gruppenkonstanten. Sie geben die additiven Größen für die CH_2-, CO-, COO-, -C=C-, OH- und -O-Gruppe an.

BINGHAM und SPOONER [31] fanden später, daß bei nicht assoziierten Flüssigkeiten eine Beziehung zwischen der Viskosität und der Konstitution derart besteht, daß sich diejenige Temperatur, bei der die Flüssigkeit eine bestimmte Viskosität hat, additiv aus Beiträgen der einzelnen Atome bzw. Atomgruppen berechnen läßt. Sie führen die Berechnung dieser Konstanten für die CH_2-Gruppe, für H_2, O, S sowie für die Halogene bei den reziproken inneren Reibungen von 10, 50, 100, 300, 400 und 500 cgs-Einheiten durch und finden eine Übereinstimmung zwischen den berechneten charakteristischen Temperaturen und den gefundenen Temperaturen bis auf wenige Prozente.

In diesem Zusammenhang ist auch noch erwähnenswert, daß MÖRITZ [32] mittels einer von BUEHLER und TRIPATHI aufgestellten Gleichung

(36) $$\log\log \eta = m \cdot \sigma^{1/4} + C$$

aus den Viskositäten in mP die Oberflächenspannungen einer

großen Zahl von Flüssigkeiten bestimmt hat. Von den beiden weitgehend temperaturunabhängigen Konstanten besaß C den Wert - 2,9, entspricht also damit in seiner Größe der Konstanten der SOUDERSschen Gleichung (31). m, das sich innerhalb einer homologen Reihe mit der Zahl der Kohlenstoffatome änderte, erwies sich als additiv zusammengesetzt aus Atom-, Bindungs- und Ringinkrementen. Die berechneten σ-Werte stimmten innerhalb eines Fehlerbereichs von 4% mit den gemessenen σ-Werten überein.

Nachdem unter Zuhilfenahme der Beziehung für den Parachor P eine annähernd lineare Beziehung zwischen der Oberflächenspannung und der Kettenlänge gefunden worden war (s. S. 41), war zu vermuten, daß auf der Grundlage der Gleichung (33) auch eine annähernd lineare Abhängigkeit zwischen $\log\log \eta$ und 1/Z besteht. Während jedoch (31) offenbar auf einer doppeltlogarithmischen Beziehung zwischen der dynamischen Viskosität und $\log T$ basiert, benutzten wir aus Gründen der Zweckmäßigkeit die Formel (27), weil diese Beziehung den gesamten im vorliegenden Fall auftretenden Viskositätsbereich uber 1 cSt mit hinreichender Genauigkeit erfaßt. Wenn wir daher an Stelle von Gleichung (33) eine ähnliche, auf Gleichung (27) basierende Beziehung finden konnten, war auch zu erwarten, daß eine annähernd lineare Abhängigkeit zwischen $\log \operatorname{tg} \frac{90^\circ + \operatorname{arc\,tg} \ln \nu}{2}$ und 1/Z vorhanden ist.

2.3.2. Ergebnisse der Viskositätsmessungen an Äther-Estern und Auswertung durch Vergleich mit Literaturwerten von Paraffinen, Fettsäureestern und Diäthern.

2.3.2.1. Unverzweigte Verbindungen.

Die Ergebnisse der Viskositätsmessungen an einer Reihe von n-Propylglykol- und n-Hexylglykolfettsäureestern werden in Tabelle 12 aufgeführt. Dort sind auch die "Steilheiten" n der ν-T-Kurven sowie die extrapolierten Temperaturen T_1 angegeben, bei denen die Viskosität der untersuchten Verbindungen 1 cSt beträgt. Die Auswertung der in den Abbildungen 10 und 11 graphisch gegen Z dargestellten T_1- und n-Werte bestätigt frühere grundsätzliche Feststellungen von RIEMSCHNEIDER und GROSS [3]. Danach werden die "Steilheiten" n, die nach Gleichung (28) mit der "Temperaturempfindlichkeit" der Viskosität in Zusammenhang stehen, im Verlaufe einer homologen Reihe mit zunehmender Kettenlänge der Glieder kleiner. Unter der Annahme, daß auch die innere Reibung in Flüssigkeiten auf das Zusammenwirken von drei verschiedenen Wechselwirkungskräften zurückgeführt werden kann (vgl. S. 16), ist die Abnahme der Temperaturempfindlichkeit mit zunehmender Kettenlänge darauf zurückzuführen, daß der Anteil der temperaturabhängigen Dipol-Dipol-Wechselwirkung an der gesamten Wechselwirkung immer geringer wird. Der mit zunehmender Kettenlänge entsprechend wachsende Anteil des Dispersionseffektes bedingt die absolute Zunahme der Viskosität, repräsentiert durch steigende T_1-Werte.

Zur vergleichenden Beurteilung der Meßergebnisse wurden die aus Literaturwerten errechneten T_1- und n-Werte von Paraffinen [10)33)], Fettsäuremethyl- und -propylestern [5)] sowie von n-Propylglykol- [2)] und n-Hexylglykol-n-alkyläthern [3)] herangezogen (s. Anhang Tabelle 6).

Die graphische Darstellung der T_1-Werte aller untersuchten homologen Reihen gegen die Kettengliederzahl Z (Abb. 10) ergibt Geraden, deren Anstiege nur wenig voneinander abweichen. Die mittlere Zunahme der T_1-Werte bei Erhöhung der Ketten-

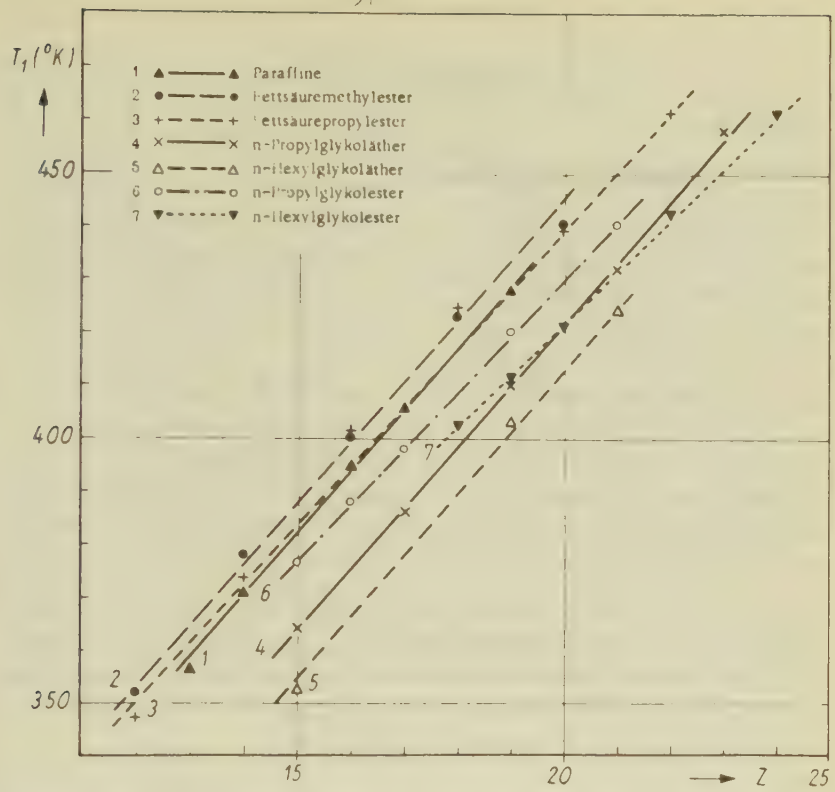


Abb. 10 T_1-Werte in Abhängigkeit von der Kettengliederzahl Z

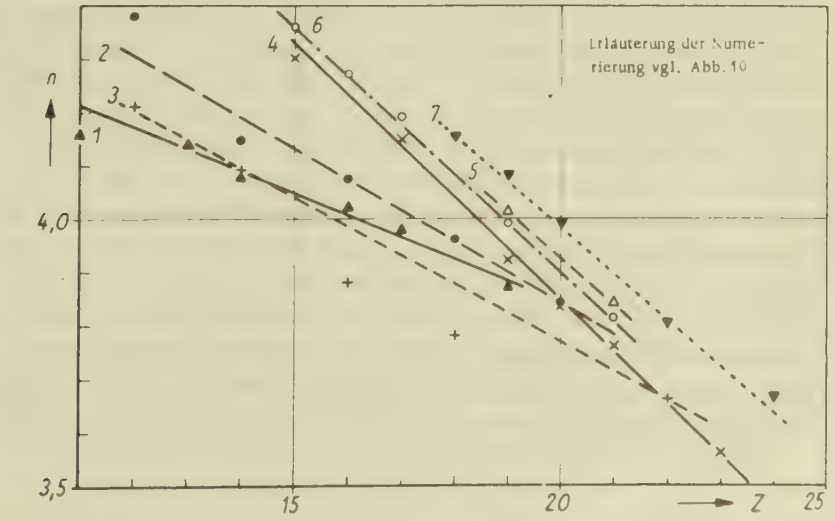


Abb. 11 "Steilheit" n in Abhängigkeit von der Kettengliederzahl Z

Tabelle 12

Verbindung	Viskosität in cSt bei 20°C	50°C	90°C	n	T_1 (°K)
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_7H_{15}$	3,739	2,021	1,174	4,36	376,6
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_8H_{17}$	4,478	2,367	1,329	4,27	387,8
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_9H_{19}$	5,262	2,705	1,484	4,19	397,9
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{11}H_{23}$	7,233	3,522	1,850	3,99	420,1
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{13}H_{27}$	9,459	4,406	2,229	3,81	440,4
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_7H_{15}$	5,569	2,828	1,544	4,15	402,0
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_8H_{17}$	6,343	3,152	1,685	4,08	410,6
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_9H_{19}$	7,382	3,566	1,867	3,99	420,8
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{11}H_{23}$	9,842	4,516	2,274	3,80	442,3
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{13}H_{27}$	12,461	5,508	2,685	3,66	460,9

länge um ein C-Atom beträgt im Gesamtmittel 11° (bei Paraffinen 13°, bei Hexylglykolestern 10°). Das könnte als Bestätigung der Annahme angesehen werden, daß die absolute Zunahme der Viskosität bei wachsender Kettenlänge auf die Zunahme des Dispersionseffektes zurückzuführen ist.

Dagegen zeigt die graphische Darstellung der n-Werte gegen Z (Abb. 11) deutlich unterschiedliche Anstiege der Geraden, und zwar verlaufen die Geraden um so steiler, je mehr "Fremdgruppen" die Kohlenwasserstoffkette enthält. Die durchschnittliche Abnahme der "Steilheiten" n beträgt für jede hinzukommende CH_2-Gruppe bei den Paraffinen 0,04, bei den Fettsäureestern 0,06, bei den Diäthern 0,08 und bei den Äther-Estern ebenfalls 0,08. Die Diäther und die Äther-Ester, bei denen die Kohlenwasserstoffkette jeweils durch zwei "Fremdgruppen" unterbrochen wird, verhalten sich also hinsichtlich der durchschnittlichen Abnahme der "Steilheiten" gleich; sie unterscheiden sich voneinander lediglich dadurch, daß die absoluten n-Werte der Propylglykol- und der Hexylglykolester durchschnittlich um 0,07 Einheiten höher liegen als die n-Werte der entsprechenden n-Propylglykol- und n-Hexylglykol-n-alkyl-

Tabelle 13

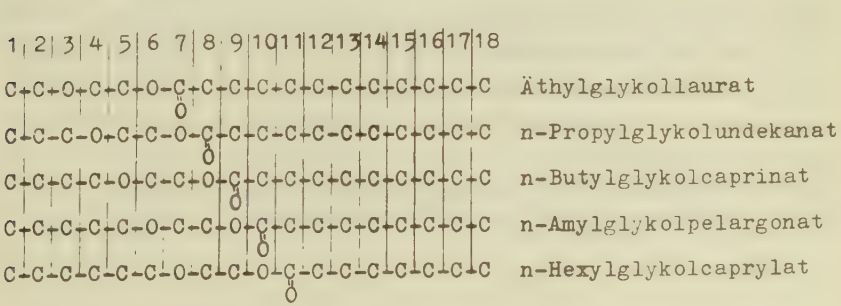
Verbindung	Viskosität in cSt bei 20°C	50°C	90°C	n	T_1(°K)
C_2H_5-O-CH_2CH_2-O-CO-$C_{11}H_{23}$	6,454	3,200	1,692	4,10	410,7
n-C_3H_7-O-CH_2CH_2-O-CO-$C_{10}H_{21}$ +	6,20	3,10	1,65	4,09	409,2
n-C_4H_9-O-CH_2CH_2-O-CO-C_9H_{19}	5,874	2,962	1,604	4,15	404,4
n-C_5H_{11}-O-CH_2CH_2-O-CO-C_8H_{17}	5,608	2,857	1,559	4,13	402,8
n-C_6H_{13}-O-CH_2CH_2-O-CO-C_7H_{15} ++	5,569	2,828	1,544	4,13	402,0
n-C_3H_7-O-$(CH_2)_4$-O-CO-C_8H_{17}	6,082	3,076	1,654	4,06	409,2
C_2H_5-$(O-CH_2CH_2-)_2$-O-CO-C_8H_{17}	6,049	2,974	1,591	4,21	404,1
C_2H_5-$(O-CH_2CH_2-)_3$-O-CO-C_5H_{11}	6,061	2,935	1,572	4,28	402,3
n-C_6H_{13}-O-CH_2CH_2-CO-O-C_4H_9	5,747	2,050	1,175	4,35	376,9
n-C_6H_{13}-O-CH_2CH_2-CO-O-C_8H_{17}	6,661	3,288	1,739	4,06	413,5

+Die Daten für Propylglykolundekanat wurden durch graphische Darstellung der kinematischen Viskositäten der Propylglykolester (Tabelle 12) gegen Z extrapoliert.

++von Tabelle 12

äther (vgl. auch S. 68 und 70).

Der Stellungseinfluß des Äthylenglykolmittelteils in der Kohlenwasserstoffkette der Äther-Ester auf das ν-T-Verhalten der Verbindungen wurde an Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl- und Hexylglykolestern mit jeweils 18 Kettengliedern untersucht (s. Tabelle 13). In dieser Reihe von Verbindungen wandert die Carboxylgruppe, wenn man die Kettenglieder durchlaufend wie folgt numeriert



von der 6-7-Stellung zur 10-11-Stellung. In dieser Reihenfolge nehmen auch die absoluten kinematischen Viskositäten der Verbindungen bei 20°C, 50°C und 90°C ebenso wie die T_1-Werte ab, während unter Berücksichtigung eines mittleren Fehlers für die n-Werte von ± 0,7 % [3] die n-Werte der Verbindungen (Mittelwert 4,125) als konstant angesehen werden müssen. Das bedeutet, daß die Stellung des Äthylenglykolmittelteils auf das ν-T-Verhalten der Verbindung keinen oder nur einen sehr geringen Einfluß ausübt, während die absolute Viskosität um so größer wird, je mehr das Mittelstück an das Ende der Kohlenwasserstoffkette rückt.

Der Stellungseinfluß der Äthylenglykolgruppe ist anschaulich aus Abb. 12 zu ersehen, in der die kinematischen Viskositäten in Abhängigkeit von der oben definierten Stellung der Carboxylgruppe in der Kette bei den drei Versuchstemperaturen als Isothermen dargestellt werden. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Isothermen ein Minimum bei der 10-11-Stellung der Carboxylgruppe aufweisen. In der 9-10-Stellung befindet sich die Carboxylgruppe bei der vorliegend untersuchten Reihe von Verbindungen mit Z = 18 genau in der Mitte der Kette, jedoch sind die beiden Kettenhälften nicht gleichwertig, da in der einen Kettenhälfte eine CH_2-Gruppe durch ein -O-Glied ersetzt ist. Weiter ist bemerkenswert, daß der Stellungseinfluß der Äthylenglykolgruppe mit zunehmender Temperatur abnimmt. Während bei 20°C die Viskosität des n-Hexylglykolcaprylats, bezogen auf die Viskosität des Äthylglykollaurats, um 13,7% niedriger liegt, beträgt die Erniedrigung bei 50°C 11,6% und bei 90°C nur noch 8,8%.

Diese Ergebnisse können an Hand von Meßwerten der dynamischen Viskosität von Fettsäureestern mit Z = 12 bzw. 13 nachgeprüft werden [11] (graphische Darstellung s. Abb. 13). Man stellt fest, daß die erhaltenen Kurven ein Minimum bei der Stellung der Carboxylgruppe aufweisen, bei der diese sich in der Mitte der Kette befindet. Die beiden Kurvenhälften verlaufen, vom Minimum aus betrachtet, nicht spiegelbildlich. Hierin äußert

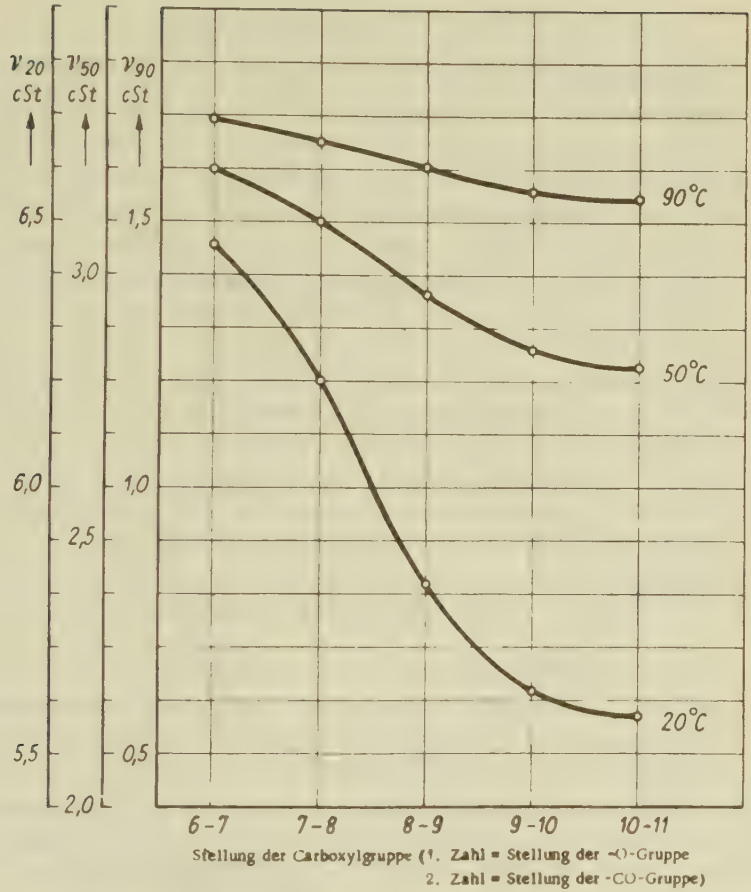


Abb. 12 **Einfluß der Stellung der Carboxylgruppe auf die kinematische Viskosität von Äther-Estern mit der Kettengliederzahl Z = 18 bei 3 Temperaturen**

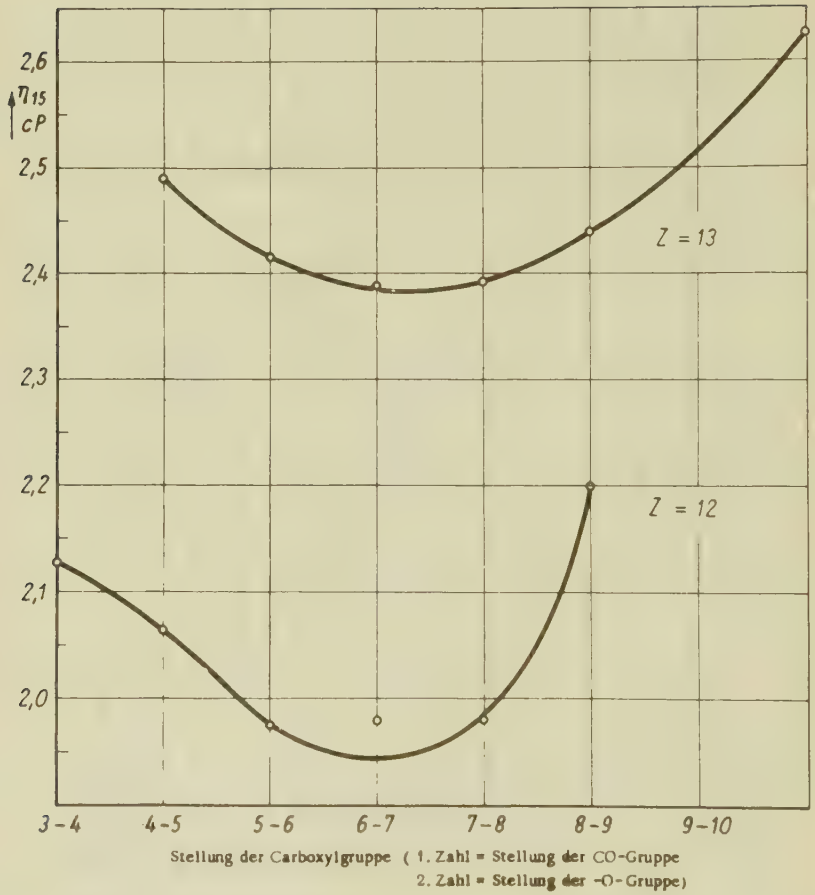


Abb. 13 **Einfluß der Stellung der Carboxylgruppe auf die dynamische Viskosität von Fettsäureestern mit der Kettengliederzahl Z = 12 und Z = 13 bei 15 °C**

sich offenbar die Ausrichtung der Carboxylgruppe:

$$R_1\text{-}CO\text{-}O\text{-}R_2$$
$$\text{oder } R_1\text{-}O\text{-}CO\text{-}R_2$$

Da die Dipolmomente der oben untersuchten Verbindungen, falls sie nicht sogar alle identisch sind [34], nicht so stark voneinander abweichen dürften, daß es gerechtfertigt wäre, die unterschiedlichen Viskositäten allein auf die unterschiedliche Größe der Dipolmomente zurückzuführen, können die Ergebnisse nur durch die Annahme gedeutet werden, daß die Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch die Molekülform beeinflußt wird. Der mittlere Abstand r der Dipole zweier benachbarter Moleküle wird danach im Verlaufe der Verlagerung der Äthylenglykolgruppe vom Kettenende zur Mitte der Kette grösser werden, weil aufgrund der freien Drehbarkeit um die einfache C-C-Bindung die Moleküle eine große Anzahl von äußeren Gestalten von der gestreckten bis zur geknäuelten Form annehmen können (vgl. S. 17). Die Wahrscheinlichkeit, daß die polaren Gruppen auf diese Weise teilweise abgeschirmt werden können, ist um so größer, je länger die der betreffenden polaren Gruppe benachbarte Alkylgruppe ist.

Als Bestätigung für diese Interpretation sind die Ergebnisse der Viskositätsmessungen an Tetramethylenglykol-n-propyläther-pelargonat (Tabelle 13) anzusehen. Ein Vergleich mit der Viskosität des n-Amylglykolpelargonats zeigt, daß unter Beibehaltung der Stellung der Carboxylgruppe die Verschiebung der Äthergruppe um zwei Stellen zum Kettenende hin eine Viskositätserhöhung bewirkt, weil der der Äthergruppe benachbarte Alkylrest auf diese Weise verkürzt wird und die Wahrscheinlichkeit der Abschirmung der Äthergruppe verringert wird. Tetramethylenglykol-n-propylätherpelargonat entspricht in seiner absoluten Viskosität sowie in den n- und T_1-Werten etwa dem Propylglykolundekanat.

Hinsichtlich des Stellungseinflusses der "Fremdgruppe" auf die physikalischen Eigenschaften sei hier auch noch einmal auf die

in den Kapiteln 2.1.2., 2.1.5.1. und 2.2.2. erhaltenen Ergebnisse hingewiesen.

Durch die Einführung weiterer Äthersauerstoffatome in die Kohlenwasserstoffkette bei Konstanthaltung der Gesamtzahl der Kettenglieder wird T_1 erniedrigt, und zwar beträgt die Erniedrigung bei Diglykoläthylätherpelargonat gegenüber Äthylglykollaurat 6,6°, bei Triglykoläthyläthercapronat 8,4°. Das stimmt größenordnungsmäßig mit den Ergebnissen an n-Propylglykol-n-alkyläthern und n-Propyldiglykol-n-alkyläthern überein [2]. Bei letzteren beträgt die Erniedrigung der T_1-Werte gegenüber denen der n-Propylglykol-n-alkyläther gleicher Kettenlänge im Durchschnitt etwa 10°

Die Tatsache, daß der Ersatz von CH_2-Gruppen durch Äthersauerstoffgruppen allgemein eine Erniedrigung der T_1-Werte zur Folge hat, wird nach [2] mit der geringeren Polarisierbarkeit der Äthergruppe gegenüber der der CH_2-Gruppe erklärt. Unter der Annahme, daß die Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei den verhältnismäßig hohen Temperaturen in der Umgebung von T_1 bereits relativ gering ist, wird dann die Gesamtwechselwirkung bei dieser Temperatur im wesentlichen durch den Dispersionseffekt bestimmt. Da die Polarisierbarkeit α der Äthergruppe kleiner ist als die der CH_2-Gruppe, folgt daraus bei den hohen Temperaturen eine kleinere Gesamtanziehungskraft und damit geringere Viskosität der polaren Stoffe im Vergleich zu unpolaren Stoffen gleicher Kettenlänge und entsprechender Struktur.

Die "Steilheit" n nimmt bei Ersatz von CH_2-Gruppen durch Äthersauerstoffgruppen erwartungsgemäß zu. In Tabelle 14 werden die n-Werte für Verbindungen mit der Kettengliederzahl $Z = 18$ in Abhängigkeit von der Anzahl der in die Kohlenwasserstoffkette eingefügten "Fremdgruppen" gegenübergestellt. Die n-Werte wurden teilweise aus Abb. 11 extrapoliert.

Tabelle 14

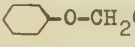
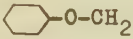
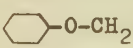
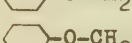
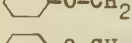
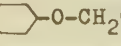
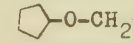
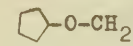
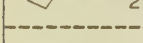
n-Werte von Verbindungen mit Z = 18

Verbindung	n-Wert	Zahl der Fremdgruppen
Paraffin	3,92	0
Fettsäureester	3,90 - 3,96	1
Glykoldiäther	4,02 - 4,09	2
Glykolätherester	4,10 - 4,15	2
Diglykoldiäther	4,16	3
Diglykolätherester	4,21	3
Triglykolätherester	4,28	4

2.3.2.2. Äther-Ester mit cycloaliphatischen und aromatischen Substituenten.

Nach den bisherigen Erfahrungen hat der Ersatz eines n-Hexylrestes durch den Cyclohexylrest eine wahrscheinlich sterisch bedingte erhebliche Erhöhung der Viskosität zur Folge [3], was sich auch in der Erhöhung der T_1-Werte der Cyclohexylverbindungen um etwa 17° gegenüber denen der n-Hexylverbindungen bemerkbar macht. Diese Ergebnisse werden in noch stärkerem Maße durch die in Tabelle 15 aufgeführten Viskositätswerte einer Reihe von Cyclohexyloxypropionsäureestern bestätigt. Gegenüber den T_1-Werten der n-Hexylglykolfettsäureester gleicher Kettenlänge beträgt hier die Erhöhung der T_1-Werte durchschnittlich 29°.

Tabelle 15

Verbindung	Viskosität in cSt bei 20°C	50°C	90°C	n	T_1 (°K)
	4,585	2,330	1,310	4,40	385,8
	6,858	3,222	1,658	4,36	406,0
	8,609	3,906	1,967	4,09	424,0
	10,925	4,751	2,309	3,96	439,8
	14,19	5,925	2,767	3,78	459,9
	4,098	2,222	1,270	4,24	383,9
	7,710	3,689	1,906	4,00	422,6
	6,845	2,786	1,350	5,20	384,4
	7,656	3,152	1,524	4,91	394,6
	9,236	3,998	1,958	4,25	421,2

In Tabelle 16 werden die Werte der kinematischen Viskosität von zwei n-Hexyloxypropionsäureestern mit denen von zwei Cyclohexyloxypropionsäureestern gleicher Kettengliederzahl bei drei Temperaturen verglichen. Die dort angegebenen Quotienten B/A aus den Viskositäten der Cyclohexyloxypropionsäureester und der n-Hexyloxypropionsäureester geben ein anschauliches Bild von dem viskositätssteigernden Einfluß der Cyclohexylgruppe. Diesen Werten werden die aus den Viskositäten von Cyclohexylglykol-n-alkyläthern und n-Hexylglykoläthern ermittelten Quotienten D/C gegenübergestellt. Die Quotienten B/A bzw. D/C nehmen mit steigender Temperatur ab. Der Quotient B/A nimmt bei einer bestimmten Temperatur auch bei zunehmender Kettenlänge ab, was mit der gleichartigen Beobachtung bei der Untersuchung der Auswirkung des Ringes auf die Dichte (s. S. 37 und 38) in Einklang steht.

Tabelle 16

A = n-Hexyloxypropionsäureester
B = Cyclohexyloxypropionsäureester

Z	Viskosität in cSt bei 20°C			50°C			90°C			n		
	A	B	B/A	A	B	B/A	A	B	B/A	A	B	B/A
15	3,75	6,86	1,83	2,05	3,22	1,57	1,18	1,66	1,41	4,35	4,36	1,00
19	6,66	10,93	1,64	3,29	4,75	1,44	1,74	2,31	1,33	4,06	3,96	0,98

C = n-Hexylglykol-n-alkyläther
D = Cyclohexylglykol-n-alkyläther

	C+	D+	D/C	C	D	D/C	C	D	D/C	C	D	D/C
14	2,92	4,92	1,69	1,40	1,92	1,36	0,88	1,12	1,26	4,24	4,27	1,01
19	6,92	10,50	1,52	2,75	3,74	1,36	1,54	1,95	1,27	4,01	3,89	0,97
21	9,56	14,67	1,53	3,54	4,81	1,36	1,89	2,39	1,26	3,84	3,73	0,97

+bei 10°C

Aus einem Vergleich der n-Werte der Cyclohexyloxypropionsäureester mit denen der Cyclohexylglykol-n-alkyläther [3] ergibt sich, daß die n-Werte der letzteren um etwa 0,06 Einheiten niedriger liegen. Dieser Betrag entspricht etwa der Differenz zwischen den n-Werten von n-Propylglykol- bzw. n-Hexylglykol-n-alkyläthern und den n-Werten von n-Propylglykol- bzw. n-Hexylglykolfettsäureestern gleicher Kettenlänge (vgl. S. 58).

Ein viskositätserhöhender Einfluß ist auch bei Ersatz des n-Amylrestes durch den Cyclopentylrest (s. Tabelle 15) erkennbar, wenn er auch etwas geringer ist und sich nur in einer Erhöhung des T_1-Wertes um 20° (gegenüber 29° bei den Cyclohexylverbindungen) äußert. In diesem Zusammenhang ist der sehr große Unterschied zwischen den Viskositäten von Cyclohexyloxypropionitril und Cyclopentyloxypropionitril (Tabelle 17) bemerkenswert. Dieser Unterschied ist sicher nur zum kleineren Teil durch die kleinere Kettenlänge des Cyclopentyloxypropionitrils bedingt, im wesentlichen jedoch wahrscheinlich auf die besondere Form des Sechsringes, Wannen- oder Sesselform, gegenüber der planaren Form des Fünfringes zurückzuführen.

Tabelle 17

Verbindung	Viskosität in cSt bei 20°C	50°C	90°C	n	T_1(°K)
	6,782	3,075	1,544	4,55	398,6
	3,610	1,988	1,136	4,40	373,2
	6,786	3,051	1,545	4,59	398,2
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}CN$	3,524	1,891	1,076	4,58	369,3

Zur Deutung der viskositätssteigernden Wirkung cyclischer Substituenten wird nochmals auf die schon früher in dieser Arbeit benutzte Arbeitshypothese zurückgegriffen, wonach die polare Gruppe durch die benachbarte Alkylgruppe teilweise ab-

geschirmt werden kann und die Wechselwirkung von polaren Gruppen benachbarter Molekule dadurch beeinträchtigt werden kann. Eine solche Abschirmung der polaren Gruppe ist nun, wie sich an Hand von Stuart-Briegleb-Modellen leicht zeigen läßt, bei Verbindungen mit cyclischen Substituenten weniger wahrscheinlich als bei solchen mit nichtcyclischen Substituenten, da bei ersteren die Variabilität der Molekülgestalt naturgemäß verringert sein muß. Das bedeutet aber, daß die Dipol-Dipol-Wechselwirkung bei den vorliegenden Äther-Estern mit cyclischen Substituenten einen stärkeren Anteil an den gesamten Wechselwirkungskräften haben muß als bei den entsprechenden geradkettigen Verbindungen gleicher Kettengliederzahl. Bestätigt wird das auch durch die etwas höhere Temperaturempfindlichkeit sowohl der Viskosität als auch der Dichte (vgl. Tabelle 9, S. 38) bei den cyclischen Äther-Estern.

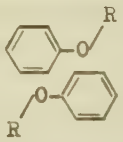
Wenn diese Erklärung zutrifft, so müßte bei solchen Verbindungen, bei denen die Wechselwirkung der Moleküle im wesentlichen durch den Dispersionseffekt bestimmt wird, also z.B. den Kohlenwasserstoffen, der Viskositätsunterschied zwischen den geradkettigen Verbindungen und den cyclischen Verbindungen gleicher Kettengliederzahl wesentlich geringer sein, da ja in diesen Verbindungen keine polaren Gruppen vorhanden sind, die in ihrer Wechselwirkung unterschiedlich stark beeinträchtigt werden könnten. Tatsächlich ist festzustellen (s. Anhang Tabelle 7), daß die Viskosität geradkettiger Kohlenwasserstoffe mit 15 bzw. 19 C-Atomen bei 50°C (90°C) nur um 22,9 - 24,3% (16,35 - 16,5%) niedriger liegt als die Viskosität der entsprechenden n-Alkylcyclohexane gleicher C-Zahl. Dagegen liegt die Viskosität von n-Hexyloxypropionsäureestern mit 15 bzw. 19 Kettengliedern bei 50°C (90°C) um 30,8 - 36,3% (24,7 - 29,1%) niedriger als die der Cyclohexyloxypropionsäureester gleicher Kettenlänge.

Aus diesem Zahlenbeispiel folgt allerdings auch, daß der unterschiedliche Abschirmeffekt nicht als alleinige Ursache für

die höhere Viskosität der cyclischen Verbindungen anzusehen ist, sondern daß außerdem noch andere sterisch bedingte Faktoren eine Rolle spielen müssen.

In Analogie zu den Beobachtungen bei Phenylglykol- und Benzylglykol-n-alkyläthern [3] werden auch bei den ß-Phenoxy- und ß-Benzyloxypropionsäureestern (Tabelle 15) erheblich höhere "Steilheiten" beobachtet. Die Zunahme der "Steilheiten" dieser Äther-Ester gegenüber denen der strukturanalogen Diäther gleicher Kettenlänge beträgt etwa 0,07 Einheiten und entspricht damit der Zunahme von n bei n-Propylglykol- bzw. n-Hexylglykolfettsäureestern gegenüber der "Steilheit" der strukturanalogen n-Propylglykol- bzw. n-Hexylglykol-n-alkyläther (s. S. 58) sowie der Zunahme von n bei ß-Cyclohexyloxypropionsäureestern gegenüber der "Steilheit" der Cyclohexylglykol-n-alkyläther (s. S. 68).

Da weder der Einbau eines Benzolringes noch der Einbau einer Äthergruppe mit einem Dipolmoment, welches dem der Phenyläther entspricht, die "Steilheit" wesentlich steigert, werden die erheblich größeren "Steilheiten" der Phenyl- und Benzylglykoläther auf die Kombination beider Gruppen, also auf eine besonders große intermolekulare Wechselwirkung zwischen der Äthergruppe und dem Benzolkern zurückgeführt [3], welche stark von sterischen Faktoren abhängig ist. Veranschaulicht man diese Wechselwirkung durch folgende Modellvorstellung [3]



so ist es klar, daß die Wahrscheinlichkeit einer Molekülkonstellation, die eine optimale Wechselwirkung zwischen Äthergruppe und Benzolkern bewirkt, mit zunehmender Kettenlänge der Moleküle kleiner wird und auch bei Benzyläthern kleiner

ist als bei Phenyläthern. Die dadurch bedingte Abnahme der "Steilheiten" mit zunehmender Kettenlänge überlagert sich also der normalen Abnahme von n bei Verlängerung des Alkylrestes. Während die durchschnittliche Abnahme von n bei den β-Cyclohexyloxypropionsäureestern für jede hinzukommende CH_2-Gruppe im Durchschnitt 0,08 beträgt und damit der bei den geradkettigen Äther-Estern beobachteten durchschnittlichen Abnahme der "Steilheit" entspricht (s. S. 58), beträgt diese Abnahme bei den β-Phenoxypropionsäureestern 0,14.

2.3.3. Zusammenhänge zwischen der Viskosität und der Dichte.

Wie schon einleitend im Kapitel 2.3.1. erwähnt wurde, besteht nach SOUDERS [28] eine Beziehung zwischen der dynamischen Viskosität η einer Verbindung und ihrer Dichte D:

$$I = (\log(\log \eta) + 2{,}9) \cdot \frac{M}{D} \qquad (33)$$

Dabei ist $I = m \cdot M$ eine annähernd temperaturunabhängige Konstante, die als Summe aus Atom- und Atomgruppenkonstanten berechnet werden kann.

Um festzustellen, ob unter Benutzung der Formel (27) eine analoge Abhängigkeit zwischen der kinematischen Viskosität und der Dichte besteht, wurden die Werte für $f(\nu) = \log \operatorname{tg} \frac{90^\circ + \operatorname{arc\,tg} \ln \nu}{2}$ in Abhängigkeit von der Dichte im Bereich von 20°C bis 90°C für eine Reihe von Paraffinen, Fettsäuremethylestern, Fettsäurepropylestern sowie n-Propylglykol- und n-Hexylglykolfettsäureestern graphisch dargestellt. Dabei resultierten Geraden, deren Schnittpunkte mit der $f(\nu)$-Achse bei etwa -5,5 lagen, so daß in Analogie zu (31) gilt:

$$\log \operatorname{tg} \frac{90^\circ + \operatorname{arc\,tg} \ln \nu}{2} = m' \cdot D - 5{,}5 \qquad (37)$$

Bei der Konstanten -5,5 handelt es sich um einen abgerundeten Durchschnittswert, ebenso wie das bei dem Faktor -2,9 der SOUDERSschen Gleichung der Fall ist.

Definiert man weiter in Analogie zu (32) die Beziehung

$$J = m' \cdot M \qquad (38)$$

so erhält man eine Größe J, welche ebenfalls wie die SOUDERSsche Konstante I aus Strukturkonstanten berechnet werden kann. Die Strukturkonstante fur die CH_2-Gruppe ergibt sich aus den Differenzen von $m' \cdot M$ (m' nach (37) berechnet) zweier aufeinanderfolgender Glieder einer homologen Reihe unabhängig von der Art der homologen Reihe im Mittel zu $111{,}2 \pm 0{,}3$. Auf der Grundlage dieses Wertes erhält man für die CH_3-Gruppe aus

Paraffinen, für die COO-Gruppe aus Fettsäureestern und für die O-Gruppe aus Alkylglykolfettsäureestern folgende Strukturkonstanten:

für CH_3-: 102,2; für COO-: 157,1; für -O-: 46,3

Wie aus einem Vergleich der bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Werte für J (s. Anhang Tabelle 8) zu sehen ist, sind die J-Werte nicht vollkommen temperaturunabhängig. Das ist darauf zurückzuführen, daß der Faktor 5,5 der Gleichung (37), wie erwähnt, nur einen Durchschnittswert darstellt. Aus diesem Grunde wird bei der Ermittlung von m' nach (37) ein mehr oder weniger großer Fehler gemacht, je nachdem wieweit der wahre Schnittpunkt der $f(\nu)$-D-Geraden einer Verbindung mit der $f(\nu)$-Achse vom Wert -5,5 abweicht. Liegt der wahre Schnittpunkt höher (tiefer) als der Wert -5,5, so werden die auf der Grundlage dieses Wertes von -5,5 berechneten Steigungsfaktoren m' größer (kleiner) sein als die auf der Grundlage des wahren Schnittpunktes berechneten und mit zunehmender Temperatur zunehmen (abnehmen). Außerdem ist noch zu berücksichtigen, daß auch die Gleichung (27) das ν-T-Verhalten nicht 100%ig exakt wiedergibt und daß daher auch bei der Darstellung von $f(\nu)$ in Abhängigkeit von D keine 100%ig linearen Beziehungen gefunden werden können.

Allgemein ist jedoch festzustellen, daß im untersuchten Temperaturbereich der maximale Wert für J nicht um mehr als durchschnittlich 0,25% vom minimalen Wert für J abweicht. Die Abweichungen vom Mittelwert für J sind entsprechend geringer.

Die durchschnittlichen Abweichungen der bei den verschiedenen Temperaturen gefundenen J-Werte von den aus den oben angegebenen Strukturkonstanten berechneten J-Werten $J_{ber.}$ betragen durchschnittlich etwa $\pm$ 0,2% und überschreiten nur äußerst selten eine Höhe von 0,5%. Trotzdem muß festgestellt werden, daß eine Berechnung von ν bzw. von D bei Äthern, Estern und Äther-Estern unter Zuhilfenahme des aus Strukturkonstanten berechneten J-Wertes bei Kenntnis von D bzw. ν mit einer

Unsicherheit des berechneten ν- bzw. D-Wertes von etwa ± 5% verbunden ist. Das ist offenbar damit zu erklären, daß die oben als Mittelwerte angegebenen Strukturkonstanten für die Äther- bzw. Carboxylgruppe geringfügig stellungsabhängig sind; nur so sind die geringfügigen systematischen Abweichungen der berechneten J-Werte von den gefundenen bei Fettsäurepropylestern einerseits ($J_{ber.}$ im Durchschnitt niedriger als die gefundenen J-Werte) und bei Fettsäuremethylestern andererseits ($J_{ber.}$ im Durchschnitt höher als die gefundenen J-Werte) zu erklären. Während also eine Berechnung der ν- bzw. D-Werte aus den berechneten J-Werten nicht mit genügender Genauigkeit möglich ist, gestattet der Vergleich zwischen dem gefundenen J-Wert und dem berechneten Wert eine Aussage darüber, ob die synthetisierte Substanz die erwartete Zusammensetzung besitzt und in reiner Form vorliegt, ähnlich wie das bei einem Vergleich von gefundenen und berechneten Molrefraktionen bzw. Parachoren möglich ist.

2.3.4. Zusammenhänge zwischen der Viskosität und der Kettenlänge in homologen Reihen von Paraffinen, Fettsäureestern und n-Alkylglykolfettsäureestern in Abhängigkeit von der Temperatur.

Im vorstehenden Kapitel wurde gezeigt, daß eine Abhängigkeit der modifizierten UMSTÄTTERschen Viskositätsfunktion $f(\nu) = \log \mathrm{tg} \frac{90^\circ + \mathrm{arc\,tg}\ln\nu}{2}$ von der Dichte nach Gleichung (37) besteht, wobei das Produkt J aus dem Steigungsfaktor m' der Gleichung (37) und dem Molekulargewicht aus Strukturkonstanten berechnet werden kann. Durch Kombination von (37) und (38) folgt in Analogie zu (35)

$$J = \left(\log \mathrm{tg} \frac{90^\circ + \mathrm{arc\,tg}\ln\nu}{2} + 5{,}5\right) \cdot \frac{M}{D} \qquad (39)$$

Bei der Untersuchung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Kettenlänge hatte sich die Zuhilfenahme der Definition des Parachors insofern als nutzlich erwiesen, als die graphische Darstellung der im Parachor erscheinenden Oberflächenspannungsfunktion $\sigma^{1/4}$ gegen 1/Z innerhalb gewisser Streubereiche lineare Beziehungen ergeben hatte. In Analogie dazu erhält man auf der Basis von (39) bei der Darstellung der dort auftretenden Viskositätsfunktion $f(\nu)$ gegen 1/Z Geraden (s. Abb. 14), deren Ordinatenschnittpunkte abhängig von der Temperatur sind und bei verschiedenen homologen Reihen für die gleiche Temperatur in einem bestimmten Ordinatenbereich liegen. Da Gleichung (27) in ihrer Anwendbarkeit auf Viskositäten bis zu minimal 1 cSt begrenzt ist und die Berechnung der $f(\nu)$-Werte bei Viskositäten unterhalb 0,8 cSt kompliziert und unubersichtlich wird, wurde die graphische Darstellung der $f(\nu)$-Werte gegen 1/Z auf Werte > 0, entsprechend $\nu > 1$ cSt, beschränkt.

Unter dieser Voraussetzung gilt in Analogie zu den Gleichungen (14) und (17):

$$\left(\log \mathrm{tg} \frac{90^\circ + \mathrm{arc\,tg}\ln\nu}{2}\right)_t = \left(\log \mathrm{tg} \frac{90^\circ + \mathrm{arc\,tg}\ln\nu}{2}\right)^t_{Z=\infty} + \frac{B_t}{Z} \qquad (40)$$

Die mit Hilfe dieser Gleichung berechneten ν-Werte einiger

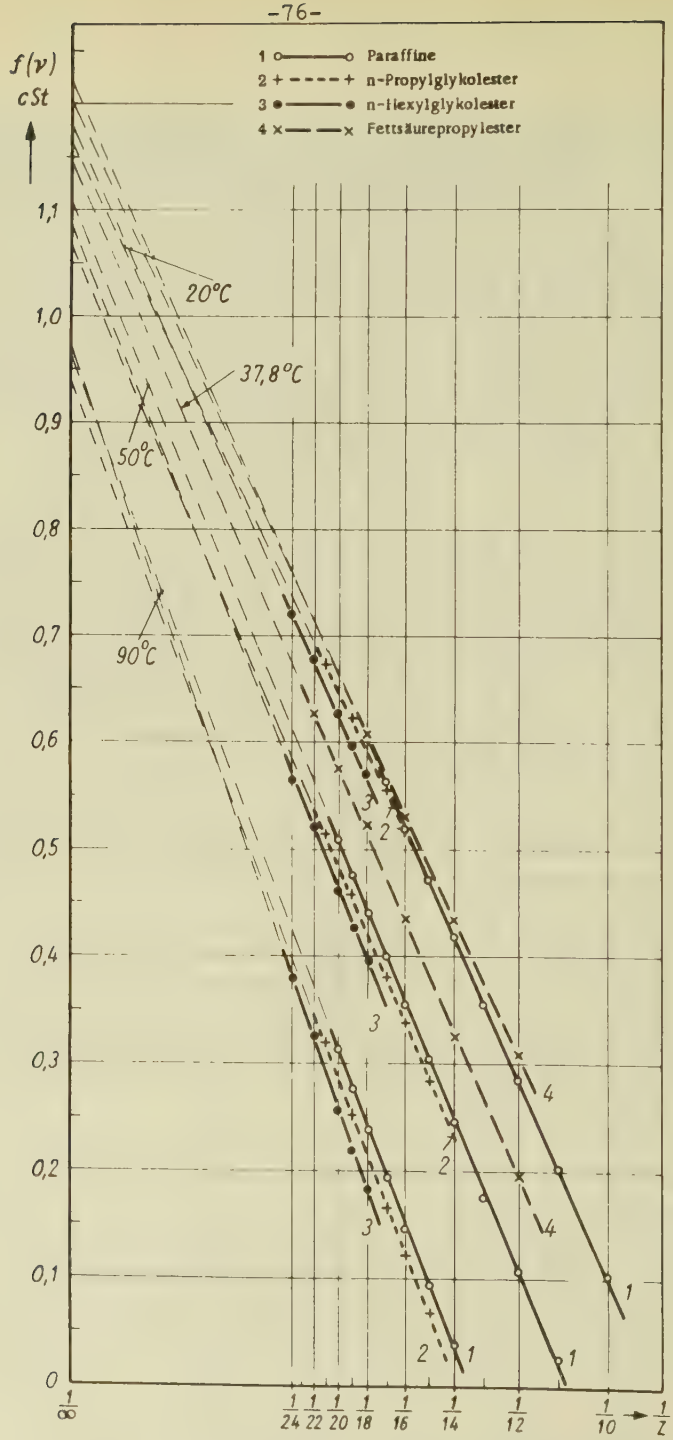


Abb. 14 $f(\nu) = \log \operatorname{tg} \frac{90^{\circ} + \operatorname{arc\,tg} \ln \nu}{2}$ in Abhängigkeit von $\frac{1}{Z}$ bei mehreren Temperaturen

Paraffine, Fettsäurepropylester, n-Propylglykolester und n-Hexylglykolester (Konstanten für diese homologen Reihen s. Tabelle 18) werden in Tabelle 9 des Anhangs mit den gefundenen ν-Werten verglichen. Die berechneten Werte weichen meistens um weniger als $\pm$ 1 % von den gefundenen ab. Wie Abb. 15 zeigt, ist eine gewisse Systematik der Abweichungen $\Delta\nu$ in Abhängigkeit von der Kettenlänge nur bei den Paraffinen erkennbar, wie das für diese homologe Reihe auch schon bei den Abweichungen ΔD und $\Delta\sigma$ der berechneten D- bzw. σ-Werte von den gefundenen Werten in Abhängigkeit von der Kettenlänge beobachtet wurde (vgl. Abb. 5 und 9).

Tabelle 18

Homologe Reihe:	Hexylglykolester		Propylglykolester		Paraffine		Fettsäurepropylester	
t(°C)	$f(\nu)_{Z=\infty}$	B	$f(\nu)_{Z=\infty}$	B	$f(\nu)_{Z=\infty}$	B	$f(\nu)_{Z=\infty}$	B
20	1,187	-11,18	1,161	-10,28	1,219	-11,19	1,206	-10,76
37,8							1,143	-11,34
50	1,086	-12,47	1,065	-11,63	1,106	-12,00		
60							1,060	-11,87
90	0,975	-14,33	0,940	-13,11	0,965	-13,10		
98,5							0,940	-13,11

Wie Abb. 16 zeigt, besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen den $f(\nu)_{Z=\infty}$-Werten einer homologen Reihe und log T. Dagegen nehmen die Steigungsfaktoren B_t der Gleichung (40) ebenso wie die Steigungsfaktoren a_t der Gleichung (14) und α_t der Gleichung (17) linear mit steigender Temperatur ab.

Durch Kombination der Gleichungen (14) und (40) folgt als Beziehung zwischen der kinematischen Viskosität und der Dichte innerhalb einer homologen Reihe bei der Temperatur t:

(41)
$$\left(\log \operatorname{tg} \frac{90^\circ + \operatorname{arc\,tg} \ln \nu}{2}\right)_t - \left(\log \operatorname{tg} \frac{90^\circ + \operatorname{arc\,tg} \ln \nu}{2}\right)^t_{Z=\infty} = \frac{B_t}{a_t}\left(D_t - D^t_{Z=\infty}\right)$$

In der graphischen Darstellung von $\log \operatorname{tg} \frac{90^\circ + \operatorname{arc\,tg} \ln \nu}{2}$ gegen

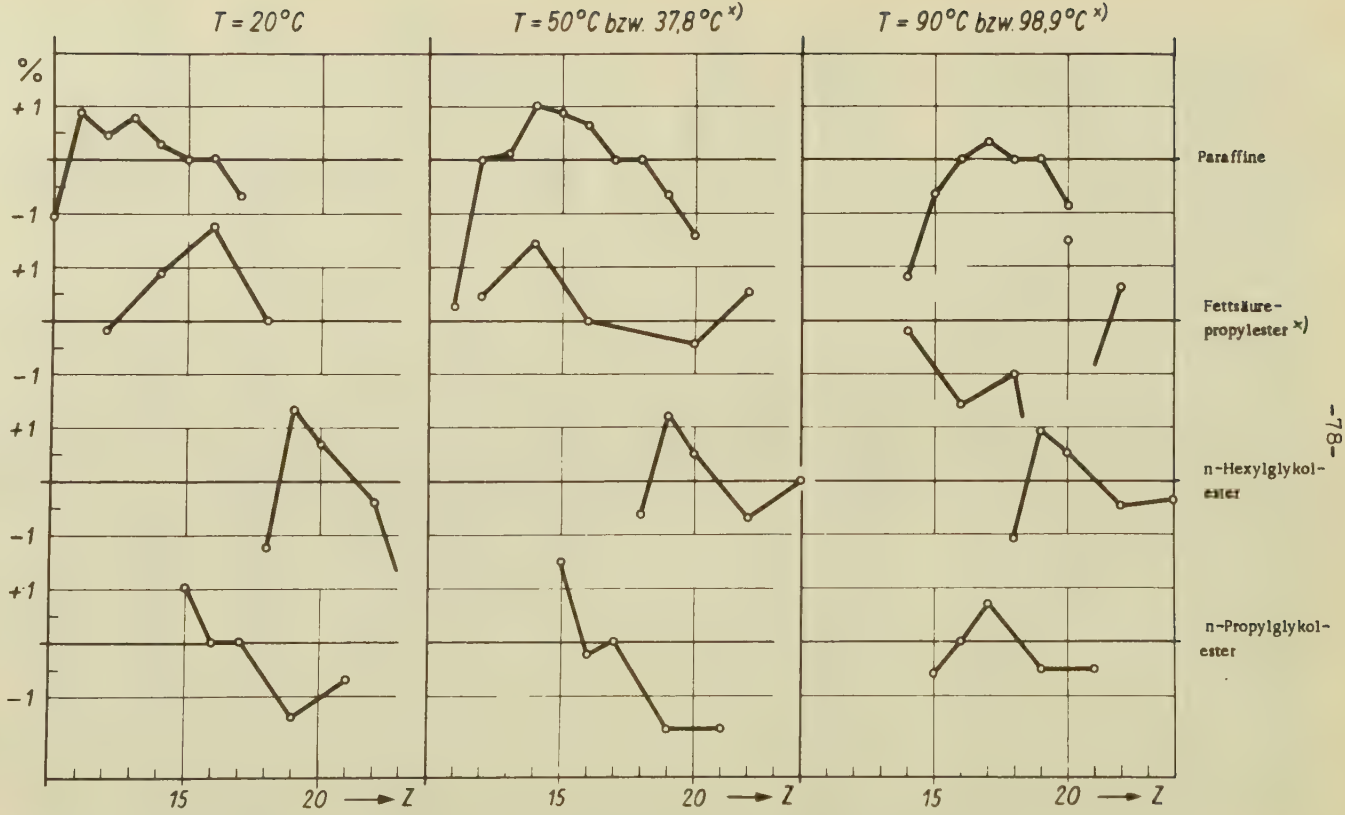


Abb. 15 **Abweichungen der nach Gleichung (40) berechneten von den gefundenen Werten für die kinematische Viskosität ν bei 3 Temperaturen**

D für die vier untersuchten homologen Reihen (Abb. 17), durch die Gleichung (41) bestätigt wird, fällt besonders auf, daß bei den Paraffinen eine Systematik der Abweichungen der Einzelwerte von den Ausgleichsgeraden, wie sie bei der Darstellung von D bzw. von f(ν) gegen 1/Z beobachtet wurde, offenbar nicht mehr vorhanden ist. Es ist also anzunehmen, daß

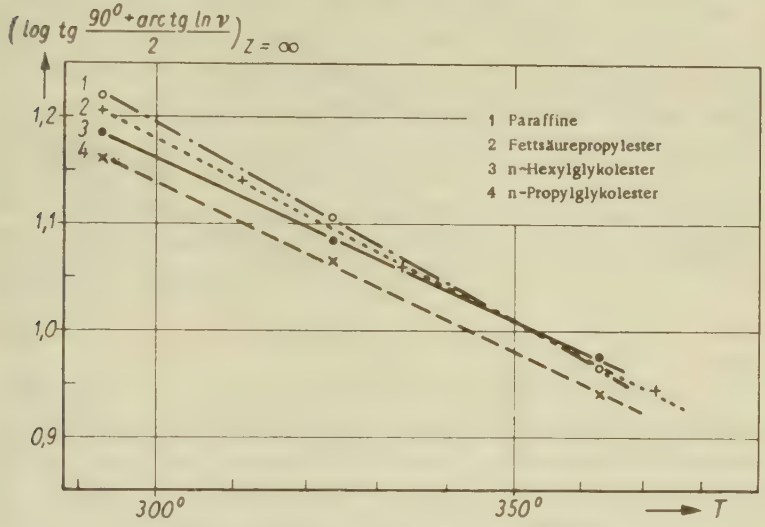


Abb. 16 $\left(\log tg \frac{90^0+arc\,tg\,ln\,\nu}{2}\right)_{Z=\infty}$ in Abhängigkeit von log T

das Korrektionsglied z, welches in den Gleichungen (14), (17) und (40) einzuführen wäre, in allen drei Gleichungen gleich ist und daher bei einer Darstellung nach (41) zusammen mit Z eliminiert wird. Das würde mit Ergebnissen von SMITTENBERG und MULDER [12] im Einklang stehen, die bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Brechungsindices und der Dichte von der Kettenlänge bei Paraffinen und α-Alkenen feststellten, daß das Korrektionsglied z der allgemeinen Gleichung

$$X = X_\infty + \frac{k}{c+z}$$

bei den Beziehungen zwischen dem Brechungsindex und der Kettenlänge und zwischen der Dichte und der Kettenlänge gleich ist.

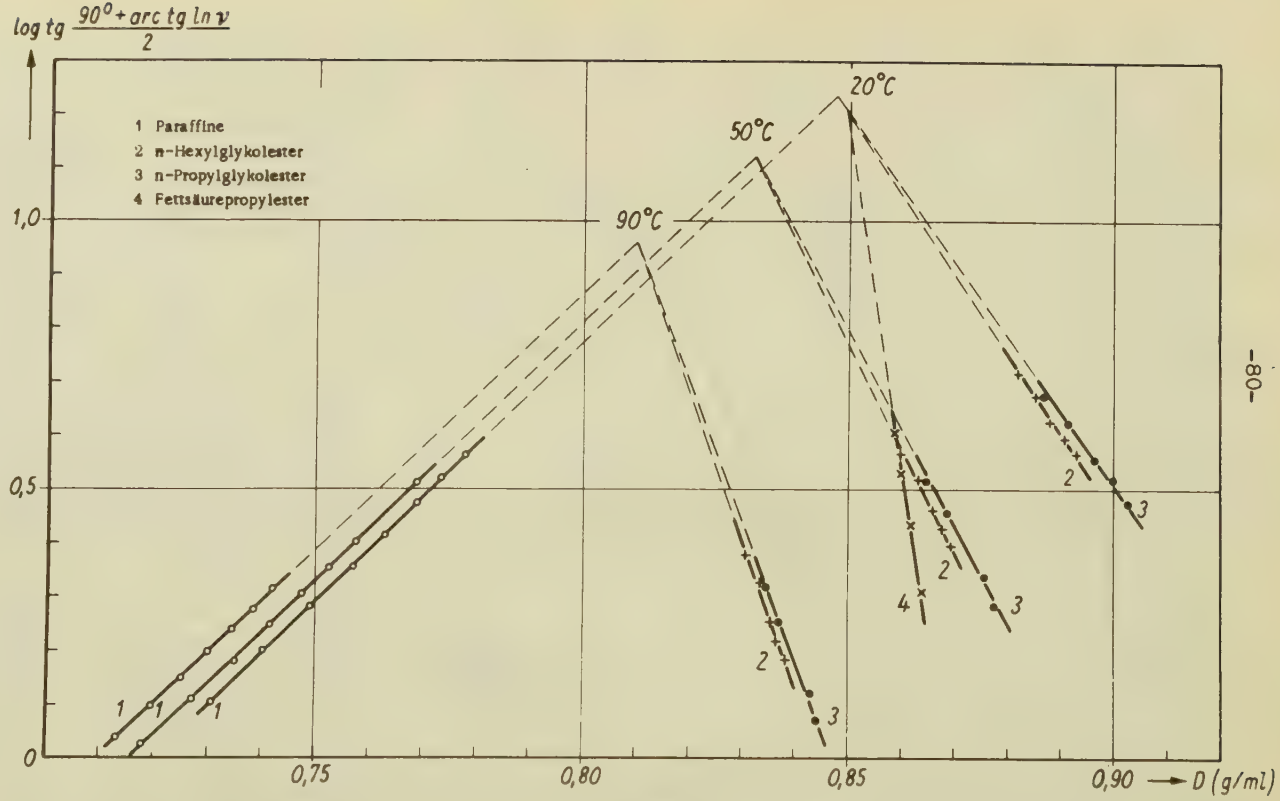


Abb. 17 Dichte in Abhängigkeit von $f(\nu) = \log \mathrm{tg} \frac{90° + \mathrm{arc\ tg} \ln \nu}{2}$ bei 3 Temperaturen

3. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE

Es wurde eine größere Anzahl bisher noch nicht dargestellter Äther-Ester synthetisiert und die Abhängigkeit einiger physikalischer Eigenschaften dieser Verbindungen sowie der Glieder weiterer homologer Reihen (unverzweigte Paraffine, Äther, Ketone, Diäther, Ester und Diester) von der Kettenlänge und der Konstitution bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß von einer bestimmten Kettengliederzahl Z an (Z = Summe aller C-Atome und Kettensauerstoffatome) die Dichte, die Oberflächenspannung und die Viskosität in Abhängigkeit von der Kettengliederzahl innerhalb einer homologen Reihe mit einer bestimmten, in der Regel ausreichenden Genauigkeit durch folgende allgemeine Gleichung dargestellt werden kann:

$$(A) \qquad X_t = X_{t,Z=\infty} + k_t/Z$$

Dabei stellt X_t die physikalische Eigenschaft bzw. eine Funktion der physikalischen Eigenschaft bei der Temperatur t dar, $X_{t,Z=\infty}$ den Grenzwert dieser physikalischen Eigenschaft bei unendlicher Kettenlänge und k_t eine für die betreffende homologe Reihe bei der Temperatur t charakteristische Konstante.

Die Grenzwerte $X_{t,Z=\infty}$ sind bei einer bestimmten Temperatur t für alle untersuchten homologen Reihen (mit Ausnahme der Dicarbonsäurediester) gleich (Dichte) oder doch sehr ähnlich (Oberflächenspannung und Viskosität) und nehmen mit steigender Temperatur nach verschiedenen mathematischen Beziehungen ab, die im untersuchten Temperaturbereich auch die Abhängigkeit der jeweiligen physikalischen Eigenschaft von der Temperatur wiedergeben, also:

$$D_{t,Z=\infty} = D_{o,Z=\infty} - \gamma \cdot t$$

$$\sigma^{1/4}_{t,Z=\infty} = (\sigma_{o,Z=\infty} - b \cdot t)^{1/4}$$

$$\left(\log \operatorname{tg} \frac{90^\circ + \operatorname{arc\,tg} \ln \eta}{2}\right)_{t,Z=\infty} = K - n \cdot \log T$$

Dagegen zeigen die Steigungsfaktoren k_t bei allen physikalischen Eigenschaften im untersuchten Temperaturbereich mit guter Näherung lineare Abhängigkeit von der Temperatur.

Einige Autoren [12)13)] geben für homologe Reihen von Kohlenwasserstoffen folgende Beziehung zwischen den physikalischen Eigenschaften und der Kettengliederzahl an:

$$(B) \qquad X_t = X'_{t,Z=\infty} + \frac{k'_t}{Z + z}$$

Da jedoch in der Literatur für Äther, Ketone, Diäther und Ester teilweise noch nicht genügend experimentelle Daten vorliegen und die vorhandenen Daten oft nicht als so zuverlässig angesehen werden können wie die der Paraffine, war es nicht gerechtfertigt, eine Kalkulation des Korrekturgliedes z für diese homologen Reihen vorzunehmen. Aus diesem Grunde beschränkten wir uns auf die erste, vereinfachte empirische Beziehung (A) mit $z = 0$.

Für die Berechnung der physikalischen Eigenschaften (besonders der Dichte) von Gliedern bestimmter homologer Reihen ist nur (A) brauchbar, wenn nur die physikalischen Konstanten eines oder zweier Glieder dieser homologen Reihen bekannt sind. Voraussetzung für die Anwendung von (A) unter Benutzung des entsprechenden Wertes für $X_{t,Z=\infty}$ ist, daß es sich um unverzweigte Verbindungen ohne freie funktionelle Gruppen handelt, daß nur Äther- oder Carboxylgruppen in der Kette als "Fremdgruppen" enthalten sind und die homologe Reihe durch Fortsetzung einer Kettenhälfte des Molekuls gebildet wird, welche aus mindestens drei C - Atomen besteht. Die Anfangsglieder einer homologen Reihe (Methyl-, Äthyl- und Propyl-Verbindung) zeigen nämlich hinsichtlich der Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der Kettenlänge eine Anfangsanomalität, in der der Stellungseinfluß der "Fremdgruppe" zum Ausdruck kommt.

Es wurde gezeigt, daß sich die erwähnten Anfangsglieder einer homologen Reihe von den nachfolgenden Gliedern durch

unterschiedliche Bindungsverhältnisse am Ende der Kette unterscheiden, die unterschiedliche Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen zur Folge haben können. Eine einfachere Gesetzmäßigkeit der Abhängigkeit bestimmter physikalischer Eigenschaften von der Kettenlänge kann danach erst dann gegeben sein, wenn sich die Glieder der homologen Reihen nur in der Anzahl bestimmter Bindungen, nicht aber in der Art der Bindungen unterscheiden. Diese Bedingung ist erst von der Propylverbindung an aufwärts erfüllt, falls nur die Art der an einer Bindung beteiligten Atome (primäre oder sekundäre C-Atome, Kettensauerstoffatome, Carbonyl-C-Atom), nicht aber der Einfluß der nächsten Nachbarschaft auf die Bindung dieser Atome berücksichtigt wird. Eine Vernachlässigung dieses Einflusses ist, wie die Untersuchung der Dichte in Abhängigkeit von der Kettenlänge und der Stellung der "Fremdgruppe" bei Estern ergeben hat, in erster Näherung bei der Dichte möglich, allerdings nicht bei der Viskosität.

Es wurde generell festgestellt, daß sich in gleich strukturierten Verbindungen der gleichen Kettenlänge die Verlagerung der "Fremdgruppe" vom Kettenende zur Mitte der Kette hin in einer Abnahme der physikalischen Konstanten bemerkbar macht. Diese Abnahme ist bei der Verlagerung der "Fremdgruppe" von der äußersten Stellung am Kettenende um eine Position zur Kettenmitte hin am größten und wird um so kleiner, je mehr sich die "Fremdgruppe" der Kettenmitte nähert.

Geht man von der Überlegung aus, daß die physikalischen Eigenschaften auf Größe und Art der intermolekularen Wechselwirkungskräfte zurückgeführt werden können, so ist der vorstehend erwähnte Effekt, der besonders stark bei der Abhängigkeit der Viskosität von der Stellung der "Fremdgruppe" zur Auswirkung kommt, qualitativ wie folgt zu deuten: Aufgrund der freien Drehbarkeit um die einfache C-C-Bindung können die Moleküle eine große Anzahl von Gestalten von der gestreckten bis zur vollkommen geknäuelten Form annehmen.

In der geknäuelten Form des Moleküls kann die polare Gruppe durch benachbarte Alkylgruppen teilweise abgeschirmt werden, so daß sie mit den polaren Gruppen von benachbarten Molekülen nicht in optimale Wechselwirkung treten kann. Die Wahrscheinlichkeit, daß die polare Gruppe in ihrer Wechselwirkungsmöglichkeit mit den polaren Gruppen benachbarter Moleküle beeinträchtigt wird, ist aber um so größer, je länger die der polaren Gruppe benachbarte Alkylgruppe ist, je grösser also die Variabilität der Molekulgestalt wird. Auf der Grundlage dieser Überlegungen wird nun angenommen, daß der mittlere Abstand der Dipole zweier Moleküle um so größer, der Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkungskräfte an den gesamten Wechselwirkungskräften also um so kleiner wird, je weiter die "Fremdgruppe" vom Kettenende entfernt liegt, je wahrscheinlicher also ihre Abschirmung ist.

Das Viskositäts-Temperatur-Verhalten von Diäthern ist bereits ausführlich untersucht und mit demjenigen der entsprechenden analog strukturierten Kohlenwasserstoffe verglichen worden [3]. In der vorliegenden Arbeit wurden analoge Untersuchungen an geradkettigen Äther-Estern sowie an einigen Äther-Estern mit cycloaliphatischen und aromatischen Substituenten durchgeführt. Die Ergebnisse bestätigen im wesentlichen die bei der Untersuchung der Diäther erhaltenen Resultate [3]. Der Ersatz einer Äthergruppe der Diäther durch eine Carboxylgruppe bei sonst gleichbleibender Struktur und Kettenlänge äußert sich lediglich in einer Erhöhung der "Steilheit" n der Äther-Ester um 0,06 bis 0,07 Einheiten gegenüber der "Steilheit" der Diäther und in einer Erhöhung der T_1-Werte um durchschnittlich 10 - 15°

Zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Viskosität und der Dichte wurde die auf der modifizierten UMSTÄTTER-schen Viskositäts-Temperatur-Beziehung basierende Gleichung

$$(C) \qquad J = \left(\log \operatorname{tg} \frac{90^\circ + \operatorname{arc\,tg} \ln \nu}{2} + 5{,}5\right) \cdot \frac{M}{D}$$

eingeführt und an den Gliedern von fünf homologen Reihen

überprüft. Das durch diese Gleichung definierte J läßt sich ebenso aus Strukturkonstanten berechnen wie die SOUDERSsche Viskositätskonstante I [28]. Die Genauigkeit der berechneten Werte beträgt etwa ± 0,2 %. Durch einen Vergleich des berechneten Wertes für J mit dem gefundenen J sind Aussagen darüber möglich, ob die synthetisierte Substanz die erwartete Zusammensetzung besitzt und in reiner Form vorliegt, ähnlich wie das bei einem Vergleich von gefundenen und berechneten Molrefraktionen und Parachoren möglich ist. Eine Berechnung der Viskosität aus dem berechneten J-Wert bei Vorliegen eines Dichtewertes, bzw. der Dichte bei Vorliegen eines Viskositätswertes, ist jedoch mit einer größeren Unsicherheit verbunden.

4. EXPERIMENTELLER TEIL

4.1. Versuchsbeschreibungen.

4.1.1. Äthylenglykol-mono-n-amyläther.

Darstellung nach COOPER und PARTRIDGE [35] durch Zugabe von 89 g (0,59 Mol) n-Amylbromid zu einer Lösung von 13,6 g (0,59 Mol) Natrium in 132 g (2,13 Mol) heißem Äthylenglykol. Ausbeute: 18,5 g = 24% der Theorie.

$Kp._{13,5}$ 82-84°C, n_D^{20} 1,4241 (Lit.: 1,4239)

4.1.2. Tetramethylenglykol-mono-n-propyläther.

Darstellung nach RIEMSCHNEIDER und SCHNEIDER [1] durch Zugabe von 66 g (0,54 Mol) n-Propylbromid zu einer Lösung von 12,2 g (0,53 Mol) Natrium in 166 g (1,85 Mol) Tetramethylenglykol. Ausbeute: 45,6 g = 65% der Theorie.

$Kp._{12}$ 88-90,5°C, n_D^{20} 1,4255

4.1.3. Diäthylenglykol-monoäthyläther.

In der Literatur wird die Darstellung von Diäthylenglykol-monoäthyläther aus Äthylenoxid und Äthanol in Gegenwart von konz. H_2SO_4 bei 80 - 100°C (IG-Farben-Patent) und in Gegenwart von p-Toluolsulfonsäure, Dimethylanilin oder verschiedener Metalloxide im Autoklaven bei 100 - 130°C [36] sowie durch Einwirkung von Äthylenoxid auf Äthylenglykol-monoäthyläther in Gegenwart eines WO_3-Katalysators unter Druck bei 90 - 95°C [37] beschrieben.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte in Analogie zur Darstellung von Di- und Triäthylenglykol-mono-n-propyläther [1]. 95,9 g (0,88 Mol) Äthylbromid wurden in kleinen Portionen unter Rühren zu einer Lösung von 20 g (0,87 Mol) Natrium in 318 g (3,0 Mol) Diäthylenglykol zugegeben. Nach 1 std. Kochen am Rückfluß wurde die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt und siebenmal ausgeäthert. Nach Trocknen

der ätherischen Lösung mit Na_2SO_4 und Abziehen des Äthers wurde das zurückbleibende, schwach gelb gefärbte Öl im Vakuum destilliert ($Kp._{13}$ 90 - 105°C). Bei der Redestillation ging nach einem relativ großen Vorlauf der Diäthylenglykol-monoäthyläther (24,1 g = 21% der Theorie) bei $Kp._{12}$ 89 - 93°C über (Lit.: $Kp._{12}$ 94°C), n_D^{20} 1,4253 (Lit.: n_D^{20} 1,4273). Da der Siedepunkt des Diäthylenglykol-diäthyläthers nach Literaturangaben bei $Kp._{22}$ 92 - 92,5°C liegt (n_D^{20} 1,4115), ist anzunehmen, daß der Vorlauf der Destillation aus Diäthylenglykol-diäthyläther bestand, wodurch die niedrige Ausbeute zu erklären ist, und daß die Hauptfraktion noch zu etwa 15% mit Diäthylenglykol-diäthyläther verunreinigt war, der durch nochmalige Destillation wegen der nahe beieinanderliegenden Siedepunkte schwer zu entfernen war. Durch diese Verunreinigung ist auch der etwas niedrigere Brechungsindex zu erklären. Da bei der weiteren Veresterung nur der Monoäther reagieren kann, wurde auf eine weitere zeitraubende und verlustreiche Reinigung des Produktes verzichtet.

4.1.4. Triäthylenglykol-monoäthyläther.

In der Literatur wird die Darstellung von Triäthylenglykol-monoäthyläther durch Einwirkung von Äthylenoxid auf Diäthylenglykol-monoäthyläther in Gegenwart von 2-Aminoäthanol im Autoklaven bei 50 - 60°C [38] bzw. des Na-Salzes des Diäthylenglykol-monoäthyläthers auf 2-Chloräthanol in N_2-Atmosphäre bei 70 - 80°C [39] beschrieben.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgte analog der Darstellung von Diäthylenglykol-monoäthyläther aus 107 g (0,98 Mol) Äthylbromid und 22,2 g (0,97 Mol) Natrium in 450 g (3,0 Mol) Triäthylenglykol. Ausbeute 40 g = 23% der Theorie.

$Kp._{13,5}$ 136 - 141°C, n_D^{20} 1,4354 (Lit.: 1,4380)

Der niedrigere Brechungsindex wird wie oben auf Verunreinigung des Produktes durch Triäthylenglykol-diäthyläther zurückgeführt, worauf auch hier ein großer Vorlauf hindeutete.

4.1.5. Darstellung der n-Alkylglykoläther-ester.

Die Darstellung der n-Alkylglykoläther-ester erfolgte durch Zugabe des Fettsäurechlorids zu dem entsprechenden n-Alkylglykolmonoäther, wobei das Verhältnis von n-Alkylglykolmonoäther zu Fettsäurechlorid jeweils etwa 1,5 : 1 Mol betrug. Die Reaktionsmischung wurde nach Abklingen der anfänglich starken HCl-Entwicklung noch acht Stunden auf eine Temperatur von 80 - 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der überschüssige n-Alkylglykolmonoäther im Vakuum abgezogen und der zurückbleibende, gelb gefärbte n-Alkylglykolfettsäureester durch fraktionierte Destillation und Redestillation gereinigt.

Angaben über Ausbeuten, Siedepunkte, Brechungsindices, Molrefraktionen und Analysenergebnisse (Acylgehalte) sind der Tabelle 19 zu entnehmen. Außerdem wurden an einigen stichprobenartig herausgegriffenen Verbindungen CH-Bestimmungen durchgeführt. Die Ergebnisse der CH-Bestimmungen, welche hier nicht angegeben werden, stimmen gut mit den theoretischen Werten überein.

4.1.6. β-Cyclohexyloxypropionitril.

Darstellung nach NASAROW und SCHWECHGEIMER [40] durch Zugabe von 90 g (1,7 Mol) frisch destilliertem Acrylnitril zu 200 g (2,0 Mol) Cyclohexanol und 10 ml 40%iger KOH.
Ausbeute: 146 g = 56% der Theorie.

$Kp._{11}$ 119 - 121°C n_D^{20} 1,4592 (Lit.: 1,4586)

D_4^{20} 0,9691; D_4^{50} 0,9439; D_4^{75} 0,9225

4.1.7. β-n-Hexyloxypropionitril.

Darstellung nach VOGEL et al. [41] durch Zugabe von 53 g (1 Mol) frisch destilliertem Acrylnitril zu 102 g (1 Mol) n-Hexanol und 5 ml 40%iger KOH. Ausbeute: 66 g = 42% der Theorie.

$Kp._{18}$ 124 - 126°C n_D^{20} 1,4276 (Lit.: 1,42787)

Tabelle 19

Siedepunkte, Ausbeuten, Brechungsindices, Molrefraktionen und Analysenergebnisse der dargestellten geradkettigen Glykoläther-ester

Verbindung	Kp (°C/mm)+)	Ausbeute (%)	n_D^{20}	R_M ber.++)	R_M gef.	% Acyl ber.	% Acyl gef.
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_7H_{15}$	120-121/3	64	1,4293	65,78	65,85	55,2	55,05
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_8H_{17}$	124-126,5/2	42	1,4318	70,43	70,43	57,8	57,7
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_9H_{19}$	134,5-136,5/2,5	64	1,4340	75,08	75,09	60,1	60,35
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{11}H_{23}$	155-157,5/2,5	55	1,4380	84,37	84,35	64,0	64,15
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{13}H_{27}$	172,5-174,5/2,5	62	1,4409	93,66	93,66	67,2	67,3
$C_2H_5\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{11}H_{23}$	144-146,5/2,5	73	1,4369	79,72	79,71	67,3	67,4
$n\text{-}C_4H_9\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_9H_{19}$	152,5-155/3,5	55	1,4360	79,72	79,56	57,0	57,25
$n\text{-}C_5H_{11}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_8H_{17}$	154-156,5/4	74	1,4353	79,72	79,62	51,8	51,8
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_7H_{15}$	166-167/7	60	1,4356	79,72	79,78	46,6	46,8
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_8H_{17}$	168-170/5	48	1,4374	84,37	84,35	49,3	49,0
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_9H_{19}$	173,5-174,5/3,5	68	1,4390	89,02	89,19	51,6	51,5
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{11}H_{23}$	192-194/4	55	1,4421	98,31	98,29	55,8	55,6
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_{13}H_{27}$	207-208/2,5	66	1,4445	107,60	107,56	59,3	59,4
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_8H_{17}$	154-155/3	65	1,4356	79,72	79,62	51,9	52,0
$n\text{-}C_3H_7\text{-}O\text{-}(CH_3)_4\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_5H_{11}$	140-141,5/11	54	1,4292	65,78	65,85	43,0	42,9
$C_2H_5\text{-}(O\text{-}CH_2CH_2\text{-})_2\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_8H_{17}$	159,5-161,5/3,5	52	1,4358	76,83	76,69	51,6	51,7
$C_2H_5\text{-}(O\text{-}CH_2CH_2\text{-})_3\text{-}O\text{-}CO\text{-}C_5H_{11}$	149,5-152/1,5	35	1,4362	73,96	73,62	35,8	35,6

+) Temperatur-Angaben unkorrigiert

++) Unter Zuhilfenahme der Atom- und Atomgruppenrefraktionen von VOGEL[7])

4.1.8. β-Cyclopentyloxypropionitril.

Zu 75 g (0,87 Mol) frisch destilliertem Cyclopentanol und 2 ml 40%iger wäßriger KOH wurden unter Rühren innerhalb von 5 Minuten 37 g (0,7 Mol) frisch destilliertes Acrylnitril zugegeben. Die Reaktion setzte etwa 2 Minuten nach Zugabe des Acrylnitrils unter ziemlich starker Erwärmung ein. Der Reaktionskolben wurde daher von außen mit Wasser gekühlt, so daß die Temperatur der Reaktionsmischung nicht über 35°C stieg. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde die Reaktionsmischung noch 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Sie wurde dann mit verdünnter HCl neutralisiert. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther extrahiert und nach Abziehen des Äthers im Vakuum destilliert.
Ausbeute: 55 g = 56% der Theorie.

$Kp._{10}$ 103,5 - 104,5°C n_D^{20} 1,4528

D_4^{20} 0,9724; D_4^{50} 0,9460; D_4^{75} 0,9241

4.1.9. β-Benzyloxypropionitril.

Darstellung nach UTERMOHLEN [42] durch Zugabe von 106 g (2 Mol) frisch destilliertem Acrylnitril zu 216 g (2 Mol) Benzylalkohol und 10 ml 40%iger wäßriger KOH.
Ausbeute: 190 g = 59% der Theorie.

$Kp._{13}$ 157°C n_D^{20} 1,5131 (Lit.: 1,5111)

D_4^{20} 1,0437; D_4^{50} 1,0195; D_4^{70} 1,0024

4.1.10. Darstellung der β-n-Hexyloxy-, β-Cyclohexyloxy-, β-Cyclopentyloxy- und β-Benzyloxypropionsäure-n-alkylester.

In eine Mischung von β-n-Hexyloxypropionitril (bzw. der entsprechenden anderen β-Oxypropionitrilderivate) und dem entsprechenden frisch destillierten, wasserfreien Alkohol (Äthanol, n-Butanol, n-Hexanol, n-Octanol bzw. n-Decanol) (Alkohol

gegenüber dem Nitril in 1,2 bis 1,5 fachem Überschuß) wurde bei Raumtemperatur etwa 8 Stunden lang trockenes HCl-Gas eingeleitet. Die Reaktionsmischung wurde noch etwa 2 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Dann wurde das überschüssige HCl-Gas so weit wie möglich durch Einblasen von Luft vertrieben, die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt und das restliche HCl mit $NaHCO_3$ neutralisiert. In einem Scheidetrichter wurde die organische Phase, gegebenenfalls nach Zugabe von Äther, von der wäßrigen Phase getrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet und zunächst im Wasserstrahlpumpenvakuum, dann im Ölpumpenvakuum destilliert und redestilliert.

Angaben über Siedepunkte, Ausbeuten, Brechungsindices und Analysenresultate (Acylgehalte) sind der Tabelle 20 zu entnehmen. Außerdem wurden an einigen stichprobenartig herausgegriffenen Verbindungen CH-Bestimmungen durchgeführt. Die Ergebnisse der CH-Bestimmungen, welche hier nicht angegeben werden, stimmen gut mit den theoretischen Werten überein.

4.1.11. ß-Phenoxypropionitril.

Darstellung nach COLONGE und GUYOT [43] durch Zugabe von 106 g (2 Mol) frisch destilliertem Acrylnitril zu einer Lösung von 2,4 g Natrium in 188 g (2 Mol) Phenol.
Ausbeute: 80 g = 27% der Theorie.

Fp. 59°C (Lit.: 59°C)

4.1.12. ß-Phenoxypropionsäure.

Darstellung nach [43] durch Verseifung von ß-Phenoxypropionitril mit konz. HCl.
Ausbeute: 68% der Theorie.

Fp. 96 - 97°C (Lit.: 98°C)

4.1.13. ß-Phenoxypropionsäureäthylester und -butylester.

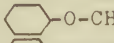
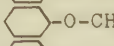
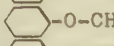
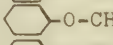
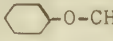
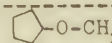
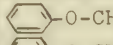
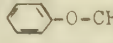
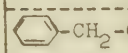
Zu einer auf -10°C abgekühlten Mischung aus 25 g (0,15 Mol) ß-Phenoxypropionsäure und 0,6 Molen Äthanol bzw. Butanol wurden während einer Stunde unter Rühren 36 g (0,3 Mol)

Thionylchlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde danach noch solange bei Raumtemperatur gerührt, bis sie homogen geworden war, und über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Abziehen des überschüssigen Thionylchlorids sowie des überschüssigen Alkohols wurde das Reaktionsprodukt im Vakuum destilliert und zweimal redestilliert.

Angaben über Siedepunkte, Ausbeuten, Brechungsindices und Analysenresultate sind der Tabelle 20 zu entnehmen.

Tabelle 20

Siedepunkte, Ausbeuten, Brechungsindices und Analysenergebnisse der dargestellten Äther-Ester der ß-Oxypropionsäure

Verbindung	Kp (°C/mm) +)	Ausbeute %	n_D^{20}	% Acyl ber.	% Acyl gef.
	119-120/11	20	1,4468	77,5	77,5
	121-122/2	63	1,4494	67,9	67,8
	138-139/2	28	1,4519	60,5	60,6
	164-165/3	55	1,4532	54,5	54,8
	177-179/1,5	23	1,4548	49,5	49,7
	112,5-113,5/3	34	1,4441	65,9	65,9
	151-153,5/2	25	1,4501	52,2	52,4
	149-152/17	71	1,5005	76,8	76,7
	131-131,5/2	63	1,4920	67,2	67,5
	159,5-160,5/2	17	1,4863	61,7	61,6
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}CO\text{-}O\text{-}C_4H_9$	126-127/18	40	1,4287	68,2	68,0
$n\text{-}C_6H_{13}\text{-}O\text{-}CH_2CH_2\text{-}CO\text{-}O\text{-}C_8H_{17}$	162-164/8	28	1,4371	54,9	54,8

+) vgl. Tabelle 19

4.2. Messungen und Auswertung.

4.2.1. Dichte.

Zur Bestimmung der Dichte wurden 5 ml- bzw. 10 ml-Pyknometer benutzt. Die Messungen bei 20°C erfolgten in einem Klimaraum mit einer Temperatur von 20,0 ± 0,5 °C. Es wurden jeweils fünf Messungen durchgeführt, wobei die bei jeder Messung herrschende Temperatur mit einem Feinthermometer abgelesen wurde. Die erhaltenen Wägeergebnisse sowie die Temperaturen wurden gemittelt und die Dichte gemäß DIN 12795 unter Berücksichtigung des Luftauftriebes und der Ausdehnung des Pyknometers berechnet. Die Messungen bei den höheren Temperaturen wurden in einem Temperiergefäß, das mit Wasser aus einem Thermostaten umspült wurde, durchgeführt. Die Innentemperatur des Temperiergefäßes wurde mit einem geeichten 1/10°-Thermometer unter Berücksichtigung der Fadenkorrektur bestimmt. Die Messungen bei den höheren Temperaturen wurden jeweils dreimal durchgeführt und die Wägeergebnisse gemittelt. Mit Hilfe der aus den Dichtewerten bei drei verschiedenen Temperaturen errechneten Ausdehnungskoeffizienten γ wurden die Dichtewerte bei 20°C genau auf 20,0°C korrigiert.

Die durch Temperaturschwankungen und Wägefehler bedingten Prüffehler dürften ± 0,03 % nicht übersteigen.

4.2.2. Oberflächenspannung.

Die Messungen der Oberflächenspannung wurden mit der in Abb. 18 dargestellten Apparatur (REHBINDER-Apparat) ausgeführt. Sie besteht aus einem Temperiergefäß 1 mit Meßgefäß 2 und Kapillare 3, einer Kühlfalle 4 mit Kühlmantel 5, einem Manometer 6 sowie einem Tropftrichter 7, der zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt ist. Das Temperiergefäß wurde mit Wasser aus einem Thermostaten gespeist. Die Wassertemperatur wurde mit Hilfe eines geeichten 1/10°-Thermometers 8 unter Berück-

sichtigung der Fadenkorrektur bestimmt. Das Meßgefäß 2 und die Kapillare 3 sind mit einem Hülsen- bzw. Kernschliff NS 19 versehen, damit die Eintauchtiefe der Kapillare bei konstantem Volumen der im Meßgefäß befindlichen Versuchssub-

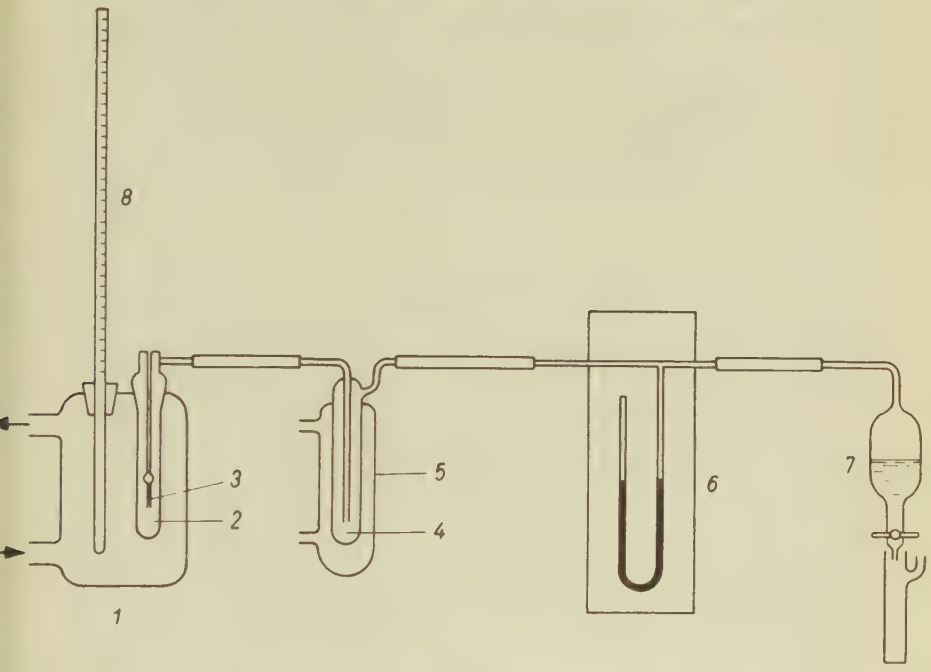


Abb. 18 Apparatur zur Messung der Oberflächenspannung

1 Temperiergefäß	5 Kühlmantel
2 Meßgefäß	6 Manometer
3 Kapillare	7 Tropftrichter
4 Kühlfalle	8 1/10°-Thermometer

stanz leicht konstant gehalten werden kann. Die Kapillare hat einen äußeren Durchmesser von etwa 1 mm und ist am unteren Ende konisch geschliffen. Der innere Durchmesser wurde durch Eichung bei 20,0°C mit organischen Flüssigkeiten bekannter Oberflächenspannung sowie mit Wasser bestimmt zu 0,0596 mm.

Die Eintauchtiefe der Kapillare wurde mit einem Lineal mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,05 cm bestimmt. Da sich die Eintauchtiefe der Kapillare infolge der Ausdehnung der Versuchssubstanz bei Temperaturerhöhung vergrößert, mußte die Eintauchtiefe jeweils bei der Meßtemperatur gemessen werden. Das Manometer 6 war bis zur Hälfte des kürzeren Schenkels mit technischem Undecan gefüllt, dessen Dichte bei Raumtemperatur (22°C) zu 0,777 g/ml bestimmt wurde und das durch Lösen eines organischen Farbstoffs gelb gefärbt wurde.

Ausführung der Messungen:

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung wurden aus einer Meßpipette jeweils 2 ml der Versuchssubstanz in das Meßgefäß 2 eingefüllt. Dann wurde die Kapillare 3 eingesetzt und das Meßgefäß mit der Kapillare in das Temperiergefäß eingesetzt. Durch Umspülen des Meßgefäßes mit temperiertem Wasser wurde die gewünschte Meßtemperatur eingestellt und durch Ablassen von Quecksilber aus dem Tropftrichter 7 ein Unterdruck erzeugt. Wenn der Unterdruck eine bestimmte Größe überschritten hat, treten aus der Kapillare solange Luftblasen aus, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Der diesem Gleichgewichtszustand entsprechende Kapillardruck wurde sofort nach Aufhören der Blasenentwicklung am Manometer abgelesen. Es wurden jeweils fünf Messungen ausgeführt und der Mittelwert der Meßwerte errechnet. Die Oberflächenspannung wurde dann nach folgender Formel berechnet:

$$\sigma = F \cdot (h \cdot D - h' \cdot D')$$

wobei $F = \frac{r}{2} \cdot g = 2{,}923$

h = am Manometer abgelesene Niveaudifferenz in cm

D = Dichte der Manometerflüssigkeit

h' = Eintauchtiefe der Kapillare in cm

D' = Dichte der Versuchssubstanz bei der Meßtemperatur

Die durch Temperaturschwankungen und Ablesegenauigkeit (etwa $\pm$ 0,05 cm) bedingten Prüffehler lagen in der Größenordnung von 0,3 bis 0,5%.

4.2.3. Viskosität.

Die Bestimmung der kinematischen Viskosität erfolgte mit Hilfe eines mit Wasser geeichten Freiflußviskosimeters nach UMSTÄTTER (DIN 53016) (Radius der Kapillare r = 0,05 cm, Volumen der benutzten Meßkugel = 1 ml) bei Temperaturen von 20,0°C, 50,0°C und 90,0°C. Zur Gewährleistung eines gleichbleibenden Niveauunterschiedes wurden die Viskositätsmessungen jeweils mit 10 ml Substanz durchgeführt. Es wurden jeweils fünf Messungen bei den oben angegebenen Temperaturen vorgenommen und die Mittelwerte gebildet. Der Fehler für diese Mittelwerte dürfte in Übereinstimmung mit DIN 53016 höchstens $\pm$ 0,3% betragen. Eine HAGENBACH-Korrektur nach DIN 53012 wurde nicht vorgenommen, da die Auslaufzeiten im ungünstigsten Fall bei 90°C etwa 60 Sekunden betrugen. Bei einer solchen Auslaufzeit beträgt aber die HAGENBACH-Korrektur weniger als 0,002 cSt, sie liegt also auch in diesem Falle innerhalb der durch die Streuung der Einzelwerte bedingten zufälligen Prüffehler.

Zur Ermittlung der "Steilheit" n der ν-T-Kurven sowie der Temperaturen T_1, für die ν = 1 cSt wird, wurden die Meßwerte mit Hilfe der Gleichung von UMSTÄTTER in der modifizierten Form von RIEMSCHNEIDER und GROSS

$$\log \operatorname{tg} \frac{90^\circ + \operatorname{arc\,tg} \ln \nu}{2} = n \cdot \log \frac{T_1}{T}$$

ausgewertet. Zur Auswertung wurden jeweils die Wertepaare von Viskosität und log T bei 20°C und 90°C benutzt. Um die Anwendbarkeit der Gleichung von UMSTÄTTER (DIN 51563) zu prüfen, wurde dann die Viskosität bei 50°C berechnet und mit der gemessenen verglichen. Es wurden dabei niemals grössere Abweichungen als 2% festgestellt.

4.3. Analysen.

Zur Analyse der synthetisierten Äther-Ester wurde jeweils etwa 1 g der Substanzen durch zweistündiges Kochen am Rückfluß mit 20 ml 0,5 n methylalkoholischer KOH verseift. Nach Abkühlen und Verdünnen mit destilliertem Wasser wurde die nicht verbrauchte KOH mit 0,5 n H_2SO_4 gegen Phenolphthalein zurücktitriert (Hauptversuch, HV). Als Blindversuch (BV) wurden 20 ml 0,5 n methylalkoholischer KOH ebenfalls mit 0,5 n H_2SO_4 gegen Phenolphthalein titriert. Die Ermittlung der Acylgehalte der Verbindungen erfolgte dann nach der Formel:

$$\% \text{ Acyl} = \frac{(BV - HV) \cdot 0{,}5 \cdot f \cdot F}{G}$$

wobei G = Einwaage der zu analysierenden Substanz in g

f = Faktor der 0,5 n H_2SO_4

F = Faktor für den betreffenden Acylrest

Jeder Versuch wurde dreimal wiederholt. Aus den erhaltenen Einzelwerten wurde der Mittelwert gebildet.

4.4 Infrarotspektren.

Die Infrarotspektren der synthetisierten Äther-Ester wurden mit einem registrierenden Infrarot-Spektralphotometer von Perkin-Elmer, Modell 221, aufgenommen. Sie geben eine vollständige Bestätigung der Struktur der synthetisierten Verbindungen. Da die Glieder einer homologen Reihe und auch mehrerer, sich nur in der Stellung der Äther- oder Estergruppe unterscheidender homologer Reihen meist ein sehr ähnliches, wenn nicht identisches Spektrum ergeben, werden in der nachfolgenden Tabelle 21 nur die charakteristischen Banden der Spektren angegeben.

Außer den in Tabelle 21 angegebenen Banden tritt bei Propyl-Äther-Estern (Propylglykolester, Tetramethylenglykol-n-propyläther-capronat und -pelargonat) eine charakteristische Ban-

Tabelle 21

homologe Reihe	Gefundene Wellenzahlen in cm^{-1}, Intensität (s = stark, m = mittel, w = schwach)														
n-Alkylglykol-fettsäureester u. ß-n-Hexyloxy-propionsäureester	-	715-725 (m) +)	-	-	1045 (w) 1110-1125 (s)	1163-1175 (m-s)	1245 (m)	1340-1345 (w)	1370 1375 (m-s)	1455-1460 (s)	-	-	1735 (ss)	2860 2930 2960 (ss)	- -
ß-Cyclohexyloxy-propionsäureester	-	720 (ww) +)	-	970 1020 (w)	1065 (w) 1100 (s)	1170 (s)	1250 (m)	1350 (m)	1390 (ww)	1445 (m)	-	-	1735 (ss)	2860 (s) 2930 (m)	-
ß-Cyclopentyloxy-propionsäureester	-	715 (m) +)	-	990 (w)	1060 (w) 1090 (s)	1170 (s)	1250 (m)	1340 (s)	1390 (ww)	1460 (s)	-	-	1735 (ss)	2860 (s) 2930 (m) 2960 (s)	-
ß-Phenoxypropion-säureester	680 685 (s)	-	745-750 (s) 785 (w)	-	1040 (s) 1065 (w)	1175 (s)	1235 (s)	1335-1340 (w)	1380-1385 (w)	1460 (m)	1490 (s)	1585 (w) 1595 (s)	1735 (ss)	2875 (m) 2935 (m) 2960 (m)	3040 (w) 3060 (w)
ß-Benzyloxypropion-säurehexylester	690 (s)	-	730 (m)	-	1065 (m) 1100 (m)	1170 (s)	1240 (w)	1350 (w)	-	1450 (w)	1490 (ww)	-	1735 (ss)	2860 (m) 2930 (m) 2950 (m)	3025 (w) 3060 (w)
Sollwert nach [45]	690-710	720-750	730-770	925-1005 u. 1000-1055	1060-1150	1150-1200	1230-1270	etwa 1340	1370-1380	1445-1485	1493-1504	1575-1625	1735-1750	2850-3000	3030-3079
Zuordnung (lfd. Nr.) (siehe folgende Seite)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

+) fehlt bei Äthyl- und Butylester

Zu Tabelle 21: Zuordnung der Banden nach [45]

1) CH - Wagging im monosubstituierten Benzol
2) $-(CH_2)_4-$ Rocking - Schwingung
3) CH - Wagging im monosubstituierten Benzol
4) Cyclohexan- bzw. Cyclopentanring versuchsweise zugeordnet
5) -C-O-C- Valenzschwingung
6) =C-O- Valenzschwingung der Estergruppe
7) =C-O- Valenzschwingung (Ester und Aryläther)
8) CH - Deformationsschwingung
9) symm. CH - Deformationsschwingung der CH_3-Gruppe
10) asymm. C-CH_3- bzw. CH_2-Deformationsschwingung und -C=C- Valenzschwingung des Benzolringes
11) -C=C-Valenzschwingung des Benzolringes
12) -C=C-Valenzschwingungen des Benzolringes
13) C=O-Valenzschwingung der Estergruppe
14) aliphatische CH - Valenzschwingungen
15) aromatische CH - Valenzschwingungen

de bei 990 cm^{-1} (m), bei Caprylsäure-estern (n-Propyl- und n-Hexylglykolcaprylat) eine Bande bei 1220 cm^{-1} (m) auf. Die Spektren von Äthylglykollaurat, Diäthylenglykoläthyläther-pelargonat und Triäthylenglykoläthyläthercapronat unterscheiden sich untereinander nur in der relativen Intensitätsverteilung der Banden bei 1455 cm^{-1}, 1375 cm^{-1}, 1340 cm^{-1}, 950 cm^{-1} und 860 cm^{-1}. Die Spektren der Diäthylenglykol- und Triäthylenglykol-äther-ester ähneln sehr stark dem Spektrum eines Polyglykolderivats von C_{12}/C_{14}-Fettsäuren (Marchon 5639), $CH_3-(CH_2)_{10}-CO-O-(CH_2CH_2-O-)_{10}-H$ [44].

Die Bande bei 970 cm^{-1} in den Spektren der Cyclohexyloxypropionsäureester ist sicherlich dem Cyclohexanring zuzuordnen. Eine weitere Bande bei 985 cm^{-1} wurde nicht beobachtet. Auch die Bande bei 1020 cm^{-1} ist dem Cyclohexanring zuzuordnen.

Die Bande bei 990 cm^{-1} im Spektrum der Cyclopentyloxypropionsäureester dürfte nach BELLAMY [45] für den Cyclopentanring charakteristisch sein.

5. LITERATURÜBERSICHT

1)	R. RIEMSCHNEIDER u. W. SCHNEIDER	Mh. Chem.	90, 510	(1959)
2)	R. RIEMSCHNEIDER u. P. GROSS	Mh. Chem.	90, 783	(1959)
	R. RIEMSCHNEIDER u. P. GROSS	Mh. Chem.	91, 48	(1960)
3)	R. RIEMSCHNEIDER u. P. GROSS	Mh. Chem.	93, 911	(1962)
	R. RIEMSCHNEIDER	Mh. Chem.	93, 922	(1962)
	P. GROSS	Dissertation Freie Universität Berlin 1960		
4)	DIN 51563			
5)	C.W. BONHORST, P.M. ALTHOUSE u. H.O. TRIEBOLD	Ind. Eng. Chem.	40, 2379	(1948)
6)	W. HÜCKEL	"Theoretische Grundlagen der organischen Chemie", 2. Band, 8. Auflage, Leipzig 1957	S. 41	
7)	A.J. VOGEL	J. Chem. Soc. (London)	607 ff.	(1948)
8)	BEILSTEIN	Hdb. org. Chem. III. Erg. Wk. Bd. 1 u. 2 (1958-1961)		
9)	R. RIEMSCHNEIDER u. J. SICKFELD	Mh. Chem.	93, 933	(1962)
10)	F.D. ROSSINI	"Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and related Compounds", Carnegie Press (Pittsburgh, Pennsylvania)		(1953)
11)	R. BILTERYS u. J. GISSELEIRE	Bl. Soc. chim. Belg.	44, 569f.	(1935)
12)	J. SMITTENBERG u. D. MULDER	Rec. trav. Chim. Pays-bas	67, 813 u. 67, 826	(1948) (1948)
13)	V.M. TATEWSKII, V.A. BENDERSKII u. S.S. YAROVOI	"Rules and Methods for Calculating the Physico-Chemical Properties of Paraffinic Hydrocarbons" Pergamon Press daselbst weitere Literatur		(1961)

14) G. BRIEBLEB, Th. FÖRSTER et al. — Biophysikalische Arbeitstagung 1948 Mosbach/Baden "Zwischenmolekulare Kräfte", Verlag G. Braun, Karlsruhe 1949

15) W. FINKELNBURG — "Einführung in die Atomphysik", Springer Verlag 1958

16) W. HÜCKEL — "Theoretische Grundlagen der organischen Chemie", 2. Band, 8. Auflage, Leipzig 1957 — S. 206 f.

17) K.L. WOLF — "Theoretische Chemie", Johann Ambrosius Barth-Verlag, Leipzig 1954

18) F. KLAGES — "Lehrbuch der organischen Chemie", 2. Band, Verlag Walter de Gruyter, Berlin 1954 — S. 42

19) J. v. BRAUN u. H. KRÖPER — "Organische Chemie", Band 1, S. Hirzel-Verlag, Stuttgart 1954 — S. 10

20) R. KREMANN, M. PESTEMER — "Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution", Verlag Th. Steinkopf, Dresden und Leipzig 1937 — S. 14

21) M.L. HUGGINS u. D.S. DAVIS — "Densities of some simple aliphatic compounds in the liquid state", Vortrag vor der "Division of Physical and Anorganic Chemistry of the Am. Chem. Soc.", April 1944, vgl. auch 22)

22) C.E. REHBERG, M.B. DIXON u. C.H. FISHER — J. Am. Chem. Soc — 69, 2966 (1947)

23) K.L. WOLF — "Physik und Chemie der Grenzflächen", 1. Band, Springer-Verlag 1957 — S. 11

24) D.B. McLEOD — Trans. Faraday Soc. — 19, 38 (1923)

25) S. SUGDEN — J. Chem. Soc. London — 125, 1177 (1924)

26) K.L. WOLF — vgl. 23) — S. 32 u. 35

27)	H. UMSTÄTTER	Erdöl und Kohle	8, 791 (1955)
28)	M. SOUDERS Jr.	J. Am. Chem. Soc.	60, 154 (1938)
29)	R.T. LAGEMANN	J. Am. Chem. Soc.	67, 498 (1945)
30)	A.E. DUNSTAN, u. F.B. THOLE	J. Chem. Soc.	103, 127 (1913)
31)	E.C. BINGHAM u. L.W. SPOONER	J. Rheol.	3, 222 (1932)
32)	P. MÖRITZ	Periodica Polytechn. (daselbst übrige Literatur)	3, 167 (1959)
33)	A.K. DOOLITTLE	J. appl. Physics	22, 1031 (1951)
34)	W. HUCKEL	vgl. 6)	S. 79
35)	F.C. COOPER u. M.W. PARTRIDGE	J. Chem. Soc.	1950, 462
36)	N.N. DOLGOPOLOW, N.N. MELNIKOW u. S.S. NAMETKIN	Z. prikl. Chim.	20, 489 (1947)
37)	H.M. STANLEY, J.E. YOUELL u. G. MINKOFF	A.P. 2141443 (1937)	
38)		Patent der Union Carbide and Carbon Comp.	
39)	C.W. TASHER u. C.B. PURVES	J. Am. Chem. Soc.	71, 1019 (1949)
40)	I.N. NASAROW u. G.A. SCHWECHGEIMER	Z. prikl. Chim.	24, 163 (1954)
41)	A.J. VOGEL, W.T. CRESSWELL, G.H. JEFFERY u. J. LEICESTER	J. Chem. Soc.	1952, 514
42)	W.P. UTERMOHLEN	J. Am. Chem. Soc.	67, 1506 (1945)
43)	J. COLONGE u. A. GUYOT	Bull. Soc. chim. France	2, 1228 (1957)
44)		Collection of British Nylon Spinners Ltd.	
45)	L.J. BELLAMY	"Infrared Spectra of Complex Molecules", London: Methuen Co. Ltd., New York: John Wiley and Sons, Inc., 1959	

ANHANG

Tabelle 1

Vergleich von gefundenen und berechneten Werten für die Dichte D_4^{20} und das Molvolumen V_M^{20}

Z	D_4^{20} (g/ml) gef.	D_4^{20} (g/ml) ber. nach (1)	ΔD_4^{20} (%)	V_M^{20} (ml/Mol) gef.	V_M^{20} (ml/Mol) ber. nach (4)	ΔV_M^{20} (%)
Paraffine						
7	0,6838	0,6789	-0,72	146,56	145,80	-0,52
8	0,7025	0,7000	-0,36	162,59	162,14	-0,28
9	0,7176	0,7165	-0,15	178,71	178,48	-0,13
10	0,7300	0,7296	-0,06	194,93	194,82	-0,06
11	0,7402	0,7404	+0,03	211,17	211,16	<-0,01
12	0,7487	0,7493	+0,08	227,48	227,50	+0,01
13	0,7564	0,7569	+0,07	243,82	243,84	+0,01
14	0,7628	0,7634	+0,08	260,03	260,18	+0,06
15	0,7685	0,7691	+0,08	276,32	276,52	+0,07
16	0,7734	0,7740	+0,08	292,77	292,86	+0,03
17	0,7780	0,7783	+0,04	309,07	309,20	+0,04
18	0,7819	0,7822	+0,04	325,46	325,54	+0,02
19	0,7855	0,7857	+0,03	341,83	341,88	+0,01
20	0,7887	0,7888	+0,01	358,23	358,22	<-0,01
21	0,7917	0,7916	-0,01	374,59	374,56	-0,01
22	0,7944	0,7942	-0,03	390,97	390,90	-0,02
23	0,7969	0,7965	-0,05	407,34	407,24	-0,03
24	0,7991	0,7987	-0,05	423,77	423,58	-0,05
symmetrische Monoäther						
7	0,7487	0,7474	-0,17	136,47	135,57	-0,66
9	0,7704	0,7698	-0,08	169,03	168,65	-0,23
11	0,7849	0,7840	-0,11	201,65	201,73	+0,04
13	0,7934	0,7939	+0,06	234,85	234,81	-0,02
15	0,8008	0,8010	+0,03	267,71	267,89	+0,07
17	0,8063	0,8066	+0,04	300,67	300,97	+0,10
Äthylketone						
7	0,8181	0,8175	-0,07	139,57	139,57	0
8	0,8220	0,8212	-0,10	155,97	156,11	+0,09
9	0,8241	0,8242	+0,01	172,59	172,65	+0,04
10	0,8251	0,8266	+0,18	189,38	189,19	-0,10

Tabelle 1, Forts.

Z	d_4^{20} (g/ml) gef.	d_4^{20} (g/ml) ber. nach (1)	ΔD_4^{20} (%)	V_M^{20} (ml/Mol) gef.	V_M^{20} (ml/Mol) ber. nach (4)	ΔV_M^{20} (%)
Methylketone						
7	0,8111	0,8120	+0,11	140,77	140,25	-0,37
8	0,8179	0,8165	-0,17	156,75	156,79	+0,03
9	0,8208	0,8200	-0,10	173,29	173,33	+0,03
10	0,8248	0,8228	-0,24	189,45	189,87	+0,22
11	0,8250	0,8251	+0,01	206,41	206,41	0
Fettsäurepropylester						
8	0,8722	0,8723	+0,01	149,25	149,35	+0,07
9	0,8702	0,8696	-0,07	165,72	165,89	+0,10
12	0,8638	0,8642	+0,05	215,55	215,51	-0,02
14	0,8620	0,8619	-0,01	248,65	248,59	-0,02
16	0,8600	0,8601	+0,01	281,85	281,67	-0,06
18	0,8592	0,8588	-0,05	314,76	314,75	<-0,01
Fettsäureäthylester						
7	0,8790	0,8784	-0,07	132,14	132,33	+0,14
8	0,8736	0,8746	+0,11	149,02	148,87	-0,10
9	0,8712	0,8717	+0,06	165,53	165,41	-0,07
10	0,8702	0,8693	-0,10	181,83	181,95	+0,07
11	0,8693	0,8674	-0,22	198,16	198,49	+0,17
13	0,8648	0,8644	-0,05	231,62	231,57	-0,02
15	0,8618	0,8622	+0,05	264,98	264,65	-0,13
Fettsäuremethylester						
7	0,8895	0,8907	+0,14	130,59	130,65	+0,05
8	0,8844	0,8854	+0,11	147,19	147,19	0
9	0,8815	0,8812	-0,03	163,59	163,73	+0,09
10	0,8775	0,8779	+0,05	180,32	180,27	-0,03
12	0,8730	0,8730	0	213,39	213,35	-0,02
14	0,8695	0,8694	-0,01	246,51	246,43	-0,03
16	0,8671	0,8667	-0,05	279,54	279,51	-0,01

Tabelle 1, Forts.

Z	D_4^{20} (g/ml) gef.	D_4^{20} (g/ml) ber. nach (1)	ΔD_4^{20} (%)	V_M^{20} (ml/Mol) gef.	V_M^{20} (ml/Mol) ber. nach (4)	ΔV_M^{20} (%)
Essigsäureester						
6	0,8867	0,8867	0	115,17	115,36	+0,17
7	0,8813	0,8811	-0,02	131,80	131,90	+0,08
8	0,8745	0,8770	+0,29	148,86	148,44	-0,28
9	0,8718	0,8738	+0,23	165,41	164,98	-0,26
10	0,8707	0,8712	+0,06	181,72	181,52	-0,11
11	0,8705	0,8691	-0,16	197,41	198,06	+0,33
13	0,8671	0,8659	-0,14	231,01	231,14	+0,06
19	0,8609	0,8602	-0,08	330,43	330,38	-0,02
Propionsäureester						
7	0,8822	0,8799	-0,26	131,67	132,33	+0,50
8	0,8750	0,8759	+0,10	148,77	148,87	+0,07
10	0,8698+	0,8703	+0,06	181,91	181,95	+0,02
11	0,8679+	0,8683	+0,05	198,47	198,49	+0,01
12	0,8663+	0,8666	+0,04	215,03	215,03	0
14	0,8639	0,8639	0	248,09	248,11	+0,01
17	0,8613+	0,8611	-0,02	297,71	297,73	+0,01
Buttersäureester						
8	0,8722	0,8721	-0,01	149,25	149,35	+0,07
9	0,8692	0,8694	+0,02	165,91	165,89	-0,01
10	0,8659	0,8673	+0,16	182,73	182,43	-0,16
11	0,8652+	0,8655	+0,04	199,09	198,97	-0,06
12	0,8637+	0,8641	+0,05	215,69	215,51	-0,08
13	0,8629+	0,8628	-0,01	232,13	232,05	-0,03
15	0,8617	0,8608	-0,10	264,99	265,13	+0,05
17	0,8600+	0,8594	-0,07	298,14	298,21	+0,02

+aus Literaturwerten der Dichte bei anderen Temperaturen extrapoliert.

Tabelle 1, Forts.

Z	D_4^{20} (g/ml) gef.	D_4^{20} (g/ml) ber. nach (1)	ΔD_4^{20} (%)	V_M^{20} (ml/Mol) gef.	V_M^{20} (ml/Mol) ber. nach (4)	ΔV_M^{20} (%)
Valeriansäureester						
9	0,8702	0,8694	-0,09	165,72	165,89	+0,10
10	0,8680	0,8673	-0,08	182,29	182,43	+0,08
11	0,8638	0,8655	+0,20	199,45	198,97	-0,24
12	0,8635+	0,8641	+0,07	215,73	215,51	-0,10
13	0,8623+	0,8628	+0,06	232,29	232,05	-0,10
14	0,8615+	0,8618	+0,04	248,78	248,59	-0,08
17	0,8598+	0,8594	-0,05	298,23	298,21	-0,01
Capronsäureester						
11	0,8651+	0,8657	+0,07	199,12	198,97	-0,08
12	0,8635+	0,8642	+0,08	215,73	215,51	-0,10
13	0,8622+	0,8630	+0,09	232,32	232,05	-0,12
14	0,8612+	0,8619	+0,08	248,87	248,59	-0,11
15	0,8603+	0,8610	+0,08	265,43	265,13	-0,11
16	0,8619+	0,8602	-0,20	281,21	281,67	+0,16
17	0,8590+	0,8595	+0,06	298,51	298,21	-0,10
18	0,8605+	0,8588	-0,20	314,28	314,75	+0,15
19	0,8598+	0,8582	-0,19	330,85	331,29	+0,13
Caprylsäureester						
12	0,8638	0,8637	-0,01	215,55	215,51	-0,02
13	0,8628+	0,8625	-0,04	232,16	232,05	-0,05
14	0,8613+	0,8614	+0,01	248,84	248,59	-0,10
15	0,8603+	0,8605	+0,02	265,43	265,13	-0,11
16	0,8596+	0,8597	+0,01	281,97	281,67	-0,11
17	0,8591+	0,8591	0	298,59	298,21	-0,13

+vgl. vorstehende Seite.

Tabelle 1. Forts.

Z	D_4^{20} (g/ml) gef.	ber. nach (1)	ΔD_4^{20} (%)	V_M^{20} (ml/Mol) gef.	ber. nach (4)	ΔV_M^{20} (%)
n-Hexylglykolester						
18	0,8927	0,8931	+0,04	305,16	305,04	-0,04
19	0,8911	0,8907	-0,04	321,45	321,58	+0,04
20	0,8881	0,8885	+0,04	338,34	338,12	-0,07
22	0,8853	0,8849	-0,05	371,08	371,20	+0,03
24	0,8818	0,8818	0	404,37	404,28	-0,02
n-Propylglykolester						
15	0,9026	0,9029	+0,03	255,20	255,42	+0,09
16	0,9000	0,8995	-0,06	271,51	271,96	+0,17
17	0,8965	0,8965	0	288,22	288,50	+0,10
19	0,8917	0,8914	-0,03	321,23	321,58	+0,11
21	0,8868	0,8872	+0,05	354,64	354,66	+0,01
Dicarbonsäuredimethylester ++						
8	1,1198	1,1223	+0,22	130,51	130,94	+0,33
9	1,0874	1,0880	+0,06	147,29	147,78	+0,33
10	1,0625	1,0613	-0,11	163,95	164,62	+0,41
11	1,0383	1,0400	+0,16	181,28	181,46	+0,10
12	1,0238	1,0225	-0,13	197,54	198,30	+0,39
13	1,0069	1,0080	+0,11	214,79	215,14	+0,16
Dicarbonsäurediäthylester ++						
9	1,0551	1,0659	+1,02	151,84	151,14	-0,46
10	1,0416	1,0417	+0,01	167,23	166,74	-0,29
11	1,0229	1,0223	-0,06	184,00	184,82	+0,45
12	1,0088	1,0065	-0,23	200,48	201,66	+0,09
13	0,9929	0,9933	+0,04	217,82	218,50	+0,31
14	0,9811	0,9820	+0,09	234,73	235,34	+0,26
16	0,9640	0,9642	+0,02	267,99	269,02	+0,38

++ Für die Berechnung der Dichte nach (1) wurde das angegebene Z (= tatsächliche Kettengliederzahl) um 1 vermindert (vgl. S. 8).

Tabelle 2

Formelskelette der Anfangsglieder einiger homologer Reihen zur Erläuterung der im Kapitel 2.1.3. benutzten Indizierung

symm. Monoäther	$C_{1o}-O-C_{1o}$
	$C_1-C_{2o}-O-C_{2o}-C_1$
	$C_1-C_2-C_{2o}-O-C_{2o}-C_2-C_1$
	$C_1-C_2-C_2-C_{2o}-O-C_{2o}-C_2-C_2-C_1$
Methylketone	$C_{1co}-CO-C_{1co}$
	$C_{1co}-CO-C_{2co}-C_1$
	$C_{1co}-CO-C_{2co}-C_2-C_1$
	$C_{1co}-CO-C_{2co}-C_2-C_2-C_1$
Äthylketone	$C_1-C_{2co}-CO-C_{1co}$
	$C_1-C_{2co}-CO-C_{2co}-C_1$
	$C_1-C_{2co}-CO-C_{2co}-C_2-C_1$
	$C_1-C_{2co}-CO-C_{2co}-C_2-C_2-C_1$
Fettsäuremethylester	$C_{1o}-O-CO-C_{1co}$
	$C_{1o}-O-CO-C_{2co}-C_1$
	$C_{1o}-O-CO-C_{2co}-C_2-C_1$
	$C_{1o}-O-CO-C_{2co}-C_2-C_2-C_1$
Fettsäureäthylester	$C_1-C_{2o}-O-CO-C_{1co}$
	$C_1-C_{2o}-O-CO-C_{2co}-C_1$
	$C_1-C_{2o}-O-CO-C_{2co}-C_2-C_1$
	$C_1-C_{2o}-O-CO-C_{2co}-C_2-C_2-C_1$
Propylglykolester	$C_1-C_2-C_{2o}-O-C_{2o}-C_{2o}-O-CO-C_{2co}-C_2-C_2-C_1$
Dicarbonsäuredimethylester	$C_{1o}-O-CO-C_{2co}-CO-O-C_{1o}$
	$C_{1o}-O-CO-C_{2co}-C_{2co}-CO-O-C_{1o}$
	$C_{1o}-O-CO-C_{2co}-C_2-C_{2co}-CO-O-C_{1o}$
	$C_{1o}-O-CO-C_{2co}-C_2-C_2-C_{2co}-CO-O-C_{1o}$
Dicarbonsäurediäthylester	$C_1-C_{2o}-O-CO-C_{2co}-CO-O-C_{2o}-C_1$
	$C_1-C_{2o}-O-CO-C_{2co}-C_{2co}-CO-O-C_{2o}-C_1$
	$C_1-C_{2o}-O-CO-C_{2co}-C_2-C_{2co}-CO-O-C_{2o}-C_1$
	$C_1-C_{2o}-O-CO-C_{2co}-C_2-C_2-C_{2co}-CO-O-C_{2o}-C_1$

Tabelle 3

Vergleich von gefundenen und berechneten Werten für die Dichte bei 50°C und 100°C

Z	D_4^{50} (g/ml) gef.	ber. nach (11)	ΔD_4^{50} (%)	D_4^{100} (g/ml) gef.	ber. nach (12)	ΔD_4^{100} (%)	$\gamma \cdot 10^4$
Paraffine							
9	0,6944	0,6914	-0,43	0,6536	0,6496	-0,61	8,00
10	0,7073	0,7055	-0,25	0,6681	0,6653	-0,42	7,71
11	0,7180	0,7170	-0,14	0,6800	0,6781	-0,28	7,53
12	0,7271	0,7267	-0,05	0,6900	0,6888	-0,17	7,34
13	0,7349	0,7348	-0,01	0,6985	0,6979	-0,09	7,24
14	0,7417	0,7418	+0,01	0,7059	0,7056	-0,04	7,11
15	0,7476	0,7478	+0,03	0,7123	0,7124	+0,01	7,03
16	0,7528	0,7531	+0,04	0,7180	0,7182	+0,03	6,93
17	0,7575	0,7578	+0,04	0,7230	0,7234	+0,06	6,88
18	0,7616	0,7619	+0,04	0,7276	0,7281	+0,07	6,79
19	0,7654	0,7657	+0,04	0,7317	0,7322	+0,07	6,73
20	0,7688	0,7690	+0,03	0,7354	0,7359	+0,07	6,66
21				0,7397	0,7393	-0,05	6,50
23	0,7798	0,7773	-0,32				
24	0,7806	0,7796	-0,13	0,7474	0,7477	+0,04	6,46
26				0,7524	0,7522	-0,03	
28				0,7555	0,7561	+0,08	
symmetrische Monoäther							
7	0,7196	0,7192	-0,06				9,71
9	0,7434	0,7444	+0,13	0,6985	0,7029	+0,63	8,93
11	0,7602	0,7604	+0,03	0,7214	0,7218	+0,06	8,12
13	0,7714	0,7715	+0,01	0,7338	0,7348	+0,14	7,45
15	0,7801	0,7797	-0,05	0,7446	0,7444	-0,03	7,07
17	0,7863	0,7858	-0,06	0,7525	0,7517	-0,11	6,76
Äthylketone							
7	0,7929	0,7922	-0,09	0,7494	0,7491	-0,04	8,57
8	0,7988	0,7973	-0,19	0,7586	0,7562	-0,32	7,97
9	0,8006	0,8012	+0,08	0,7605	0,7618	+0,17	7,83
10	0,8029	0,8043	+0,17	0,7653	0,7663	+0,13	7,46

Tabelle 3. Forts.

Z	D_4^{50} (g/ml) gef.	D_4^{50} (g/ml) ber. nach (11)	ΔD_4^{50} (%)	D_4^{100} (g/ml) gef.	D_4^{100} (g/ml) ber. nach (12)	ΔD_4^{100} (%)	$\gamma \cdot 10^4$
Fettsäuremethylester							
8	0,8556	0,8556	0	0,8075	0,8059	-0,20	9,57
10	0,8509	0,8510	+0,01	0,8060	0,8060	0	8,97
12	0,8482	0,8479	-0,04	0,8060	0,8061	+0,01	8,39
14	0,8455	0,8457	+0,02	0,8058	0,8061	+0,04	7,95
16	0,8439	0,8441	+0,02	0,8058	0,8062	+0,05	7,64
18	0,8430	0,8428	-0,02	0,8062	0,8062	0	7,36
Fettsäurepropylester							
12	0,8390	0,8393	+0,04	0,7970	0,7967	-0,04	8,34
14	0,8378	0,8383	+0,06	0,7977	0,7981	+0,05	8,02
16	0,8376	0,8376	0	0,7988	0,7991	+0,04	7,63
18	0,8369	0,8370	+0,01	0,8000	0,7999	-0,01	7,39
20	0,8367	0,8366	-0,01	0,8007	0,8006	-0,01	7,18
22	0,8366	0,8362	-0,05	0,8012	0,8011	-0,01	7,05
n-Propylglykolester							
15	0,8776	0,8779	+0,03	0,8356	0,8357	+0,01	8,37
16	0,8759	0,8751	-0,09	0,8345	0,8339	-0,07	8,17
19	0,8685	0,8683	-0,02	0,8298	0,8296	-0,02	7,75
21	0,8644	0,8649	+0,06	0,8268	0,8274	+0,07	7,50
n-Hexylglykolester							
18	0,8696	0,8696	0	0,8303	0,8299	-0,05	7,82
19	0,8676	0,8677	+0,01	0,8286	0,8287	+0,01	7,82
20	0,8656	0,8659	+0,03	0,8273	0,8275	+0,02	7,61
22	0,8633	0,8629	-0,05	0,8259	0,8257	-0,02	7,43
24	0,8601	0,8603	+0,02	0,8237	0,8240	+0,04	7,28

Tabelle 4

Vergleich von gefundenen und berechneten Werten für die Oberflächenspannung σ in dyn/cm

Temperatur:	20°C				50°C				70°C				
z	σ gef.	$\sigma^{1/4}$	σ nach (17)	$\Delta\sigma$ (%)	σ gef.	$\sigma^{1/4}$	σ nach (17)	$\Delta\sigma$ (%)	σ gef.	$\sigma^{1/4}$	σ nach (17)	$\Delta\sigma$ (%)	$\frac{d\sigma}{dT}\cdot 10^2$
Paraffine													
7	20,30	2,123	20,28	-0,10	17,37	2,041	17,26	-0,63	15,43	1,982	15,37	-0,39	9,7
8	21,76	2,160	21,74	-0,10	18,86	2,084	18,78	-0,37	17,0	2,031	16,95	-0,29	9,5
9	22,92	2,188	22,96	+0,17	20,08	2,117	20,04	-0,20	18,24	2,067	18,22	-0,11	9,4
10	23,92	2,212	23,90	-0,08	21,09	2,143	21,13	+0,19	19,29	2,096	19,29	0	9,4
11	24,74	2,230	24,82	+0,32	21,96	2,165	21,96	0	20,16	2,119	20,23	+0,35	9,1
12	25,44	2,246	25,54	+0,39	22,70	2,183	22,79	+0,40	20,95	2,139	21,02	+0,33	9,0
13	26,10	2,260	26,13	+0,11	23,40	2,199	23,43	+0,13	21,7	2,158	21,74	+0,18	8,7
14	26,6	2,271	26,70	+0,37	24,0	2,213	24,03	+0,12	22,3	2,173	22,34	+0,18	8,4
15	27,1	2,282	27,16	+0,22	24,5	2,225	24,55	+0,20	22,9	2,188	22,88	-0,09	8,3
16	27,6	2,293	27,59	-0,04	25,0	2,236	25,0	0	23,3	2,197	23,34	+0,17	8,3
17	28,0	2,300	28,0	0	25,2	2,240	25,40	+0,79	23,7	2,206	23,76	+0,25	8,0
18	28,4	2,308	28,28	-0,42	25,8	2,254	25,77	-0,12	24,3	2,220	24,16	-0,58	7,7
20	29,0	2,320	28,87	-0,45	26,4	2,267	26,40	0	25,0	2,236	24,82	-0,72	7,3
symmetrische Monoäther													
7	20,51	2,128	20,35	-0,78	17,37	2,042	17,29	-0,46					10,5
9	22,95	2,189	22,95	0	20,06	2,116	20,06	0	18,19	2,065	18,15	-0,22	9,2
11	24,85	2,233	24,77	-0,32	21,93	2,164	21,93	0	20,15	2,119	20,12	-0,15	8,9
13	25,73	2,252	26,04	+1,20	23,21	2,195	23,34	+0,56	21,55	2,154	21,57	+0,09	8,5
15	27,03	2,280	27,03	0	24,44	2,224	24,42	-0,08	22,71	2,183	22,71	0	8,6
17	27,70	2,294	27,79	+0,32	25,25	2,242	25,25	0	23,55	2,203	23,55	0	8,4
n-Hexylglykolester													
18	30,0	2,340	29,93	-0,23	27,1	2,281	27,02	-0,29	25,2	2,240	25,20	0	9,6
19	30,1	2,342	30,19	+0,30	27,3	2,286	27,26	-0,15	25,5	2,247	25,45	-0,20	9,2
20	30,2	2,344	30,34	+0,46	27,4	2,288	27,50	+0,36	25,7	2,251	25,73	+0,12	9,0
22	30,8	2,356	30,77	-0,10	28,0	2,300	27,93	-0,25	26,2	2,261	26,20	0	9,2
24	31,2	2,363	31,08	-0,38	28,3	2,306	28,30	0	26,5	2,269	26,50	0	9,3
n-Propylglykolester													
15	29,6	2,332	29,47	-0,44	26,7	2,273	26,46	-0,90	24,6	2,226	24,51	-0,37	10,1
16	29,8	2,336	29,77	-0,10	26,8	2,276	26,88	+0,30	24,9	2,234	24,90	0	9,8
17	30,0	2,340	30,08	+0,27	27,2	2,283	27,20	0	25,3	2,243	25,23	-0,28	9,4
19	30,5	2,350	30,50	0	27,7	2,294	27,70	0	25,8	2,254	25,78	-0,08	9,4
21	30,8	2,357	30,85	+0,16	28,0	2,300	28,08	+0,29	26,0	2,259	26,23	+0,89	9,6
Fettsäuremethylester													
8	26,40	2,267	26,23	-0,64	23,13	2,193	23,13	0	20,89	2,138	21,06	+0,81	10,7
9	26,88	2,277	27,07	+0,71	23,98	2,213	24,03	+0,21	22,02	2,166	22,05	+0,14	9,8
10	27,94	2,299	27,74	-0,72	24,86	2,233	24,78	-0,32	22,95	2,189	22,83	-0,53	9,8
12	28,51	2,310	28,77	+0,91	25,76	2,253	25,96	+0,78	23,98	2,213	24,07	+0,37	9,8
14	29,63	2,333	29,52	-0,37	26,92	2,278	26,79	-0,48	25,10	2,238	25,00	-0,40	9,0
Dicarbonsäuredimethylester													
8	36,75	2,462	36,56	-0,52	33,12	2,400	33,12	-0,18					11,9
9	36,23	2,453	36,23	0	32,64	2,390	32,78	+0,43	30,29	2,346	30,50	+0,69	11,7
10	35,96	2,449	35,96	0	32,58	2,389	32,58	0	30,32	2,347	30,32	0	11,3
11	35,60	2,443	35,59	+0,25	32,40	2,386	32,36	-0,12	30,34	2,347	30,20	-0,46	10,2
12	35,56	2,442	35,51	-0,14	32,22	2,383	32,20	-0,06	30,05	2,341	30,05	0	10,7
13	35,36	2,438	35,36	0	32,06	2,380	32,06	0	29,94	2,339	29,94	0	10,5

Tabelle 5

Abhängigkeit des Temperaturgradienten $d\sigma/dT$ der Oberflächenspannung von der Temperatur. Vergleich von gefundenen und berechneten Werten für einige Paraffine

Temperatur:	20 °C		50 °C		70 °C	
Verbindung	$-d\sigma/dT$ gef.	$-d\sigma/dT$ ber. nach (22)	$-d\sigma/dT$ gef.	$-d\sigma/dT$ ber. nach (22)	$-d\sigma/dT$ gef.	$-d\sigma/dT$ ber. nach (22)
$C_{10}H_{22}$	0,098	0,097	0,092	0,089	0,088	0,084
$C_{11}H_{24}$	0,098	0,095	0,090	0,088	0,088	0,084
$C_{12}H_{26}$	0,098	0,094	0,088	0,087	0,086	0,083
$C_{13}H_{28}$	0,092	0,092	0,09	0,086	0,08	0,083
$C_{14}H_{30}$	0,09	0,091	0,085	0,086	0,08	0,082
$C_{15}H_{32}$	0,09	0,090	0,08	0,085	0,08	0,082
$C_{16}H_{34}$	0,09	0,089	0,08	0,084	0,08	0,081
$C_{17}H_{36}$	0,09	0,088	0,085	0,083	0,075	0,081
$C_{18}H_{38}$	0,09	0,086	0,08	0,083	0,07	0,080
$C_{19}H_{40}$	0,09	0,086	0,08	0,082	0,07	0,079
$C_{20}H_{42}$	0,08	0,085	0,075	0,081	0,07	0,079

Tabelle 6

Steilheiten n und T_1-Werte in °K nach der modifizierten Gleichung von UMSTÄTTER für die Glieder einiger homologer Reihen

	Paraffine		Fettsäure-methylester		Fettsäure-propylester		Propyl-glykol-äther		Hexylgly-koläther	
Z	n	T_1	n	T_1	n	T_1	n	T_1	n	T_1
11	4,16	327,7								
12			4,38	352,2	4,21	347,2				
13	4,14	356,5								
14	4,08	371	4,15	378,3	4,14	373,6			4,24	352,7
15							4,30	364		
16	4,02	395	4,08	400,6	3,88	401,8				
17	3,98	405,8					4,15	386		
18			3,96	423,2	3,78	424,4				
19	3,87	428					3,92	410	4,01	403,0
20			3,84	440,2	3,84	439,4				
21							3,76	432	3,84	424,4
22					3,66	461,2				
23							3,56	458		
25							3,54	472		

Tabelle 7

Vergleich der kinematischen Viskositäten in cSt von cyclischen und geradkettigen Verbindungen

Temperatur:	50°C		90°C	
Kettengliederzahl Z:	15	19	15	19
homologe Reihe				
-CH_2CH_2-CH_2-	2,76	4,99	1,49	2,36
$CH_3CH_2CH_2CH_2$-	2,128	3,777	1,244	1,974
-O-CH_2CH_2-CO-O-CH_2-	3,222	4,751	1,658	2,309
C_6H_{13}-O-CH_2CH_2-CO-O-CH_2-	2,050	3,288	1,175	1,739

Tabelle 8

Vergleich zwischen den nach den Gleichungen 37 und 38 ermittelten und den aus Strukturkonstanten berechneten Werten für J

Temperatur: 20°C			50°C		90°C		
Z	m'	J=m'·M	m'	J=m'·M	m'	J=m'·M	$J_{ber.}$
Paraffine							
12	7,725	1315,6	7,711	1313,2			1316,4
13	7,742	1427,6	7,725	1424,5			1427,6
14	7,759	1539,4	7,746	1536,8	7,766	1540,8	1538,8
15	7,772	1649,8	7,762	1648,6	7,774	1651,2	1650,0
16	7,784	1762,3	7,776	1760,5	7,786	1762,8	1761,2
17	7,792	1873,6	7,789	1873,3	7,802	1876,4	1872,4
18			7,799	1984,8	7,817	1989,4	1983,6
19			7,808	2096,4	7,809	2096,7	2094,8
20			7,817	2208,3	7,833	2212,8	2206,0
Fettsäuremethylester			+)		++)		
12	6,699	1248,0	6,683	1245,0			1251,1
14	6,853	1468,6	6,845	1466,9			1473,5
16	6,982	1692,4	6,975	1690,7	6,980	1692,0	1695,9
18			7,077	1913,6	7,090	1917,1	1918,3
20			7,133	2129,2	7,156	2136,1	2140,7
Fettsäurepropylester			+)		++)		
12	6,725	1252,9	6,709	1249,9			1251,1
14	6,884	1475,2	6,873	1472,9	6,894	1477,4	1473,5
16	7,012	1699,7	7,010	1699,2	7,039	1706,3	1695,9
18	7,109	1922,3	7,117	1924,4	7,139	1930,4	1918,3
20			7,187	2145,3	7,208	2151,6	2140,7
n-Propylglykolester							
15	6,619	1525,0	6,591	1518,8	6,598	1521,0	1519,8
16	6,690	1635,0	6,667	1629,4	6,667	1629,4	1631,0
19	6,869	1968,0	6,859	1965,1	6,876	1970,0	1964,6
21	6,963	2189,3	6,959	2188,6	6,974	2193,3	2187,0
n-Hexylglykolester							
18	6,801	1852,6	6,779	1846,6	6,779	1846,6	1853,4
19	6,845	1961,1	6,830	1956,8	6,836	1958,5	1964,6
20	6,901	2075,8	6,887	2069,5	6,892	2071,0	2075,8
22	6,981	2294,0	6,974	2291,7	6,987	2295,9	2298,2
24	7,055	2515,8	7,052	2514,7	7,075	2522,9	2520,6

+) bei 37,8°C ++) bei 98,9°C

Tabelle 9

Vergleich von gefundenen und berechneten Werten für die kinematische Viskosität ν in cSt bei 20 °C, 50 °C und 90 °C

Temperatur: 20°C				50°C			90°C		
Z	ν (cSt) gef.	ν (cSt) nach (40)	Δν (%)	ν (cSt) gef.	ν (cSt) nach (40)	Δν (%)	ν (cSt) gef.	ν (cSt) nach (40)	Δν (%)
Paraffine									
11	1,606	1,620	+0,87	1,062	1,033	-2,73			
12	2,014	2,023	+0,45	1,282	1,280	-0,16			
13	2,493	2,513	+0,80	1,528	1,544	+1,05			
14	3,070	3,079	+0,30	1,813	1,831	+0,99	1,093	1,069	-2,19
15	3,737	3,737	0	2,128	2,147	+0,89	1,244	1,236	-0,64
16	4,505	4,505	0	2,479	2,495	+0,65	1,408	1,408	0
17	5,410	5,374	-0,67	2,873	2,873	0	1,586	1,591	+0,31
18				3,304	3,304	0	1,774	1,774	0
19				3,777	3,750	-0,71	1,974	1,974	0
20				4,313	4,252	-1,42	2,192	2,173	-0,87
Fettsäurepropylester				+)			++)		
12	2,164	2,160	-0,19	1,596	1,603	+0,44			
14	3,241	3,270	+0,89	2,292	2,325	+1,44	1,014	1,012	-0,20
16	4,693	4,775	+1,75	3,241	3,241	0	1,350	1,329	-1,55
18	6,707	6,707	0	4,532	4,371	-3,55	1,683	1,666	-1,01
20				5,783	5,757	-0,45	1,984	2,014	+1,51
22				7,394	7,432	+0,51	2,391	2,406	+0,63
n-Hexylglykolester									
18	5,569	5,499	-1,26	2,828	2,810	-0,64	1,544	1,528	-1,04
19	6,343	6,427	+1,33	3,152	3,190	+1,21	1,685	1,701	+0,95
20	7,382	7,432	+0,68	3,566	3,584	+0,50	1,867	1,877	+0,54
22	9,842	9,800	-0,43	4,516	4,485	-0,69	2,274	2,264	-0,44
24	12,461	12,01	-3,62	5,508	5,508	0	2,685	2,676	-0,34
n-Propylglykolester									
15	3,739	3,777	+1,02	2,021	2,051	+1,49	1,174	1,167	-0,60
16	4,478	4,478	0	2,367	2,362	-0,21	1,329	1,329	0
17	5,262	5,262	0	2,705	2,705	0	1,484	1,494	+0,67
19	7,233	7,132	-1,40	3,522	3,465	-1,62	1,850	1,841	-0,49
21	9,459	9,393	-0,70	4,406	4,336	-1,59	2,229	2,218	-0,49

+) bei 37,8°C ++) bei 98,9°C

LEBENSLAUF

Als Sohn des Stadtamtmannes Ernst Sickfeld und seiner Ehefrau Luise geb. Radtke wurde ich, Jürgen Sickfeld, am 14. Februar 1935 in Berlin-Tempelhof geboren.

In Berlin besuchte ich zunächst vom 1. August 1941 bis zum 7. Juli 1943 die 2. Volksschule, dann während meiner Evakuierung nach Ostpreußen die Dorfschule in Taulensee bis zum 20. Juli 1944. Nach Kriegsende besuchte ich vom 1. August 1945 bis zum 7. Juli 1947 die Städtische Knabenmittelschule Neukölln, dann vom 1. September 1947 bis zur Erlangung des Reifezeugnisses am 13. Februar 1954 die Oberschule II, Neukölln, die jetzige Albert-Schweitzer-Schule.

Am 21. April 1954 begann ich das Studium der Chemie an der Freien Universität Berlin und erreichte das erste Studienziel mit der Ablegung der Diplom-Vorprüfung am 10. Dezember 1957. Während der Wintersemesterferien der Jahre 1956, 1957 und 1958 arbeitete ich bei der Badischen Anilin & Soda-Fabrik als Werkstudent in den Anwendungstechnischen Abteilungen für Textilrohstoffe und Kunststoffe.

Nach Ablegung der Diplomprüfung am 7. Mai 1960 führte ich in der Zeit vom 23. Mai 1960 bis zum 12. April 1961 unter der Anleitung meines jetzigen Doktorvaters, Herrn Prof. Dr. R. Riemschneider, meine Diplomarbeit über die Darstellung von Celluloseestern aus. Anschließend begann ich am 1. Juni 1961 meine Doktorarbeit.

Vom 1. Juni 1961 bis zum 31. Januar 1962 war ich in der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem, als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt; seit dem 1. Februar 1962 bin ich dort als wissenschaftlicher Mitarbeiter tätig.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Prof. Dr.:
Broser, Engel, Jahr, Lassen, Lautsch, Lorenz, Manecke, Mehnert, Plieth, Reuter, Richter, Riemschneider, Schenk, Stranski, Ueberreiter und Vetter.